



Monitorização da utilização de polifosfatos no processamento de bacalhau

Cátia Filipa Matias Fernandes

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Alimentar – Qualidade e Segurança Alimentar

Orientadores: Doutora Marta Vieira Gomes Lopes Borges

Professora Doutora Margarida Gomes Moldão Martins

Júri:

Presidente: Doutora Maria Luísa Louro Martins, Professora Auxiliar do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutor Miguel Pedro de Freitas Barbosa Mourato, Professor Auxiliar do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa;

Doutora Marta Vieira Gomes Lopes Borges, Chefe de Divisão de Alimentação Humana da Direcção de Serviços de Nutrição e Alimentação do(a) Direcção Geral de Alimentação e Veterinária.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do projeto PROMAR 31.03.01.FEP.0167,
POLIFOSFATOS - Utilização de polifosfatos na indústria transformadora do pescado: controlo dos
níveis e efeito do processamento.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação só se tornou possível com o apoio e ajuda de várias pessoas e entidades, às quais quero, desde já, expressar a minha gratidão:

Em primeiro lugar quero agradecer Direção Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV) pela oportunidade de estágio, nomeadamente a todas as pessoas que fazem parte da Direção de Serviços de Nutrição e Alimentação (DSNA), em especial à minha orientadora, Doutora Marta Borges, pela sua orientação, apoio, disponibilidade, pela partilha de conhecimentos, pelas suas opiniões críticas, por solucionar dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo deste trabalho, um muito obrigado! Agradeço também ao Dr.º Fernando Amaral e à Engenheira Paula Bico, pela disponibilidade, opiniões e valiosas contribuições para este trabalho;

À Professora Margarida Moldão, orientadora deste trabalho pela sua disponibilidade, orientação, apoio e motivação constante;

Ao Dr.º Fernando Duarte da Direção Geral de Recursos Naturais, Segurança e Serviços Marítimos (DGRM) pela cedência dos dados relativos às entradas de bacalhau e pela sua disponibilidade e ajuda na interpretação dos mesmos.

Às indústrias que prontamente se disponibilizaram a ceder amostras de bacalhau para que pudesse realizar este estudo, nomeadamente: FRICAR - Comércio e Indústria de Peixe, Lda.; Frigoríficos da Ermida, Comercialização de Produtos Alimentares; Grupeixe - Produtos Alimentares, Lda.; LUGRADE - Bacalhau de Coimbra, S.A.; Manuel Marques, Lda.; Marserra Alimentar, Lda.; Riberalves- Comércio e Indústria de Produtos Alimentares, S.A. e Rui Costa e Sousa e Irmão, S.A.. Um muito obrigado.

Ao Doutor Rogério Mendes quero agradecer, não só por me ter proporcionado a possibilidade de realizar a parte laboratorial deste trabalho no Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA), como por toda a sua disponibilidade e opiniões. À Mestre Helena Vieira agradeço a disponibilidade e ajuda no laboratório. À Doutora Bárbara Teixeira pela paciência, disponibilidade, pelas suas opiniões e críticas sempre construtivas.

Aos meus colegas de estágio, Rita, Nuno e Gilda por todo o companheirismo, cumplicidade, amizade, apoio e boa disposição ao longo destes seis meses; A todos os outros amigos que fizeram e fazem parte da minha vida.

Por último, à minha família pelo apoio incondicional, aos meus pais, Jacinto e Graziela, porque não há palavras para descrever o quanto os amo e o quanto estou agradecida por todos os sacrifícios que fizeram para eu poder concluir mais esta etapa.

A todos obrigada!

RESUMO

O uso de aditivos, nomeadamente difosfatos, trifosfatos e polifosfatos em peixe de salga húmida da família *Gadidae* foi autorizado com a entrada em vigor do Regulamento n.º 1068/2013. A adição destas substâncias na produção de bacalhau salgado seco, não só é desnecessária como é prejudicial, pelo que é especialmente importante garantir e verificar os requisitos legais e o acordado nos memorandos de entendimento celebrados com a Noruega e a Islândia, o que cabe à DGAV enquanto autoridade competente.

O presente estudo teve como objetivo efetuar uma primeira análise da indústria transformadora de bacalhau em Portugal, com especial ênfase sobre a utilização dos fosfatos. O estudo incluiu: a análise das entradas de bacalhau salgado em Portugal; o rastreio da utilização e controlo de polifosfatos pela indústria; e a determinação analítica de fosfatos em amostras recolhidas na indústria.

A análise dos dados permite observar que os principais fornecedores de bacalhau salgado verde e seco são a Noruega e a Islândia. Em Portugal verificou-se existirem 35 estabelecimentos licenciados de salga e secagem de bacalhau, que empregam diretamente 1757 trabalhadores. Nestes estabelecimentos industriais é realizada monitorização da adição de fosfatos no bacalhau salgado, que inclui o controlo analítico.

Neste estudo foram analisadas 39 amostras de bacalhau, maioritariamente provenientes da Noruega e Islândia, sendo que os resultados indicam não haver suspeitas do uso destes aditivos.

PALAVRAS-CHAVE

Bacalhau salgado, importações, polifosfatos, monitorização, aditivos alimentares

ABSTRACT

The use of the additives diphosphates, tri-phosphates and polyphosphates in wet salted fish the Gadidae family was authorized with implementation of Regulation nº 1068/2013. The addition of these substances in the dried salted cod production is not only needless but also harmful, so it is determinant that DGAV as the competent authority, ensures the compliance of legal requirements and the agreed on memorandums of understanding settled between Portugal and Norway, and Portugal and Iceland.

This study aimed to make a first analysis of the processing of cod industry in Portugal, with special emphasis on the use of phosphates. The study included: the evaluation of salted cod entries in Portugal; the establishment of the state-of-the-art regarding the use and control of polyphosphates in industry; and the analytical determination of phosphates in samples collected in the industry.

Data analysis indicates that the main supplier of wet and dried salted cod is Norway and Iceland. The industrial sector was estimated in 35 licensed establishments dedicated to salting and drying cod, that directly employ 1757 workers. The monitoring the use of phosphates in cod is performed by the industry, mainly through analytical control.

In this study 39 samples of cod, mainly from Norway and Iceland, were analyzed, the results indicate that phosphates were not used.

KEYWORDS

Salted cod, imports, polyphosphates, monitoring, food additives.

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo.....	iv
Abstract	v
Índice de tabelas	viii
Índice de figuras	ix
Abreviaturas	xi
1. Enquadramento e objetivos	1
2. Enquadramento teórico	3
2.1 O bacalhau.....	4
2.1.1 A pesca e a indústria do bacalhau em Portugal ao longo da história	4
2.1.2 Caracterização e composição do bacalhau	6
2.1.3 Processamento do bacalhau salgado seco.....	9
2.1.4 Estrutura do Mercado	13
2.2 Legislação em vigor relativa a aditivos alimentares.....	15
2.3 Os fosfatos.....	18
2.3.1 Propriedades físicas e químicas dos fosfatos	18
2.3.2 Avaliação de segurança do uso de fosfatos	21
2.3.3 Métodos analíticos de determinação de fosfatos.....	22
2.3.3.1 Métodos Clássicos	23
2.3.3.2 Métodos Cromatográficos.....	24
3. Materiais e Métodos	25
3.1 Análise do universo das indústrias transformadoras de bacalhau em Portugal	26
3.2 Análise das entradas de bacalhau salgado em Portugal	26
3.3 Rastreio da utilização e controlo de polifosfatos na indústria.....	27
3.4 Caracterização de bacalhau transformado	27
3.4.1 Amostragem	27
3.4.2 Preparação das amostras	28
3.4.3 Determinação de pH.....	28
3.4.4 Determinação do teor de humidade.....	28
3.4.5 Determinação do teor de proteína	29
3.4.6 Determinação do teor de fosfatos por espectrofotometria	29
3.4.7 Determinação do teor de fosfatos por cromatografia iónica	30
3.5 Análise estatística.....	32
4. Resultados e discussão	33

4.1	Análise do universo das indústrias transformadoras de bacalhau em Portugal	34
4.2	Análise das entradas de bacalhau salgado em Portugal	38
4.2.1	Entradas globais de bacalhau salgado.....	39
4.2.2	Entradas de bacalhau salgado verde.....	42
4.2.3	Entradas de bacalhau seco	44
4.3	Rastreio da utilização e controlo de polifosfatos na indústria	46
4.4	Caraterização de bacalhau transformado	49
4.4.1	pH	49
4.4.2	Teor de humidade	50
4.4.3	Teor de proteína.....	52
4.4.4	Teor de fosfatos.....	53
4.4.5	Análise multivariada dos resultados	55
5.	Considerações Finais	58
6.	Referências	61
	Anexos	71
	Anexo I – Entradas de bacalhau	72
	Anexo II - Questionário sobre a utilização de polifosfatos em bacalhau	75
	Anexo III – Caraterização das amostras	77
	Anexo IV - Análise de cluster	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição nutricional (/100g da massa húmida) de bacalhau (<i>G. morhua</i> e <i>G. macrocephalus</i>) (Adaptado de: Nutrition Data (2015a, 2015b))	8
Tabela 2: Limites legais de teor de sal e humidade do bacalhau e espécies afins comercializadas em Portugal (Adaptado de: Ministério da Agricultura das Pescas e Florestas (2005, 2006))	9
Tabela 3: Número E, designação, teor máximo e restrições/exceções dos aditivos alimentares constantes do anexo do Regulamento (UE) n.º 1068/2013 da Comissão de 30 de outubro de 2013 que altera o anexo II do Regulamento (CE) n.º 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho no que respeita à utilização de difosfatos (E 450), trifosfatos (E 451) e polifosfatos (E 452) no peixe de salga húmida.....	17
Tabela 4: Aditivos Alimentares que contêm fósforo (E 338-341; E 343; E 450-452) que constam da lista de aditivos permitidos na União Europeia (UE, 2012)	20
Tabela 5: Caracterização das amostras de bacalhau analisadas	28
Tabela 6: Especificações dos parâmetros de Cromatografia Iónica (Thermo Science).....	31
Tabela 7: Valor médio de pH para amostras de bacalhau congelado (<i>G. morhua</i>), salgado verde (<i>G. morhua</i>), salgado semi-seco (<i>G. morhua</i>), salgado seco (<i>G. morhua</i> , <i>G. macrocephalus</i> e <i>T. chalcogramma</i>) e bacalhau demolhado ultracongelado (<i>G. morhua</i>).	49
Tabela 8: Entradas de filetes de bacalhau, em toneladas, no período entre 2011 e 2014.....	73
Tabela 9: Entradas de bacalhau salgado verde, em toneladas, no período entre 2011 e 2014	73
Tabela 10: Entradas de bacalhau seco, em toneladas, no período entre 2011 e 2014	74
Tabela 11: Caraterização das amostras analisadas	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Bacalhau do Atlântico (<i>G. morhua</i>) (Fonte: Cohen et al. (1990)).....	7
Figura 2: Bacalhau do Pacífico (<i>G. macrocephalus</i>) (Fonte: Cohen et al. (1990))	7
Figura 3: Bacalhau da Gronelândia (<i>G. orgac</i>) (Fonte: Cohen et al. (1990))	8
Figura 4: Métodos de produção de bacalhau salgado seco e bacalhau demolido ultracongelado (Adaptado de: Oliveira et al. (2012)).....	10
Figura 5: Estrutura do mercado Português de bacalhau salgado seco (Adaptado de: Bjørn (2011)) ...	13
Figura 6: Entradas de bacalhau salgado e salgado seco em Portugal (Adaptado de: Haagensen (2011))	14
Figura 7: Estrutura da molécula de ortofosfato (Fonte: SPER Chemical Corporation (2014)).....	18
Figura 8: Estabelecimentos industriais de salga e secagem de bacalhau licenciados em Portugal até maio de 2015, por região (Nota: nas regiões do Algarve, Alentejo e Região Autónoma dos Açores não existem estabelecimentos licenciados que laboram neste subsector).	35
Figura 9: Distribuição dos trabalhadores na indústria do bacalhau por região	36
Figura 10: Número de operadores económicos que laboram bacalhau por tipo de empresa.....	37
Figura 11: Principais fornecedores de bacalhau salgado a Portugal.....	38
Figura 12: Entradas globais de produtos de bacalhau por ano.....	39
Figura 13: Entradas de filetes de bacalhau, bacalhau seco e bacalhau salgado verde no período compreendido entre 2011 e 2014.....	39
Figura 14: Quantidade média de entradas de filetes de bacalhau, bacalhau seco e bacalhau salgado verde entre 2011 e 2014. As barras verticais representam o desvio padrão.	40
Figura 15: Entradas médias de bacalhau por grupo económico entre 2011 e 2014.	41
Figura 16: Média da quantidade de entradas de bacalhau salgado verde em Portugal no período de 2011 a 2014. As barras verticais representam o desvio padrão. Legenda: Outros UE – representam outros países pertencentes à União Europeia.	42
Figura 17: Quantidade média de entradas de bacalhau seco em Portugal no período entre 2011 e 2014. As barras verticais representam o desvio padrão. Legenda: Outros UE – representam outros países pertencentes à União Europeia, Outros PT - representam outros países pertencentes a Países Terceiros.....	44
Figura 18: Tipo de controlo utilizado pela indústria bacalhadeira para detetar a presença de polifosfatos no bacalhau proveniente de variadas origens.	46
Figura 19: Valor médio de humidade para amostras de bacalhau congelado (<i>G. morhua</i>), salgado verde (<i>G. morhua</i>), salgado semi-seco (<i>G. morhua</i>), salgado seco (<i>G. morhua</i> , <i>G. macrocephalus</i> e <i>T.</i>	

<i>chalcogramma</i>) e bacalhau demolido ultracongelado (<i>G. morhua</i>). As barras verticais representam o desvio padrão. Letras diferentes indicam resultados significativamente diferentes ($p < 0,05$).....	50
Figura 20: Teor médio de proteína no músculo das espécies <i>G. morhua</i> , <i>G. macrocephalus</i> e <i>T. chalcogramma</i> com diferentes estados físicos (congelado, salgado verde, salgado semi-seco, salgado seco, demolido ultracongelado). As barras verticais representam o desvio padrão. Letras diferentes indicam resultados significativamente diferentes ($p < 0,05$).....	52
Figura 21: Teor médio de fosfatos determinados por espectrofotometria e cromatografia, expressos em g de P_2O_5 /kg de amostra, no músculo das espécies <i>G. morhua</i> , <i>G. macrocephalus</i> e <i>T. chalcogramma</i> com diferentes estados físicos (congelado, salgado verde, salgado semi-seco, salgado seco, demolido ultracongelado). As barras verticais representam o desvio padrão. Letras diferentes indicam resultados significativamente diferentes ($p < 0,05$).	54
Figura 22: Projeção dos parâmetros analisados no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.	56
Figura 23: Projeção das amostras analisadas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais, com grupos homogêneos assinalados (a preto encontram-se os clusters formados a uma distância euclidiana de 8 e a cor de laranja os clusters formados a uma distância euclidiana de 5). ..	57
Figura 24: Análise de cluster: separação dos indivíduos em grupos homogêneos.....	81

ABREVIATURAS

AIB - Associação de Industriais do Bacalhau

CAE - Classificação das Atividades Económicas Portuguesa por Ramos de Atividade

CE – Comissão Europeia

DGAV - Direção-Geral de Alimentação e Veterinária

DGRM - Direção Geral de Recursos Naturais, Segurança e Serviços Marítimos

EFSA - *European Food Safety Authority*

EFTA - *European Free Trade Association*

FAO - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

FDA - *Food and Drug Administration*

FIAP - *Food Improvement Agent Package*

GRAS - Generally Recognized as Safe

IFAC - *International Food Additives Council*

INE - Instituto Nacional de Estatística

IPMA - Instituto Português do Mar e da Atmosfera

JECFA - *Joint Expert Committee on Food Additives*

TLC – *Thin layer chromatography*

WHO - *World Health Organization*

1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS

Na sequência do Regulamento (UE) n.º 1068/2013 da Comissão de 30 de outubro de 2013 que altera o anexo II do Regulamento (CE) n.º 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho no que respeita à utilização de difosfatos (E 450), trifosfatos (E 451) e polifosfatos (E 452) no peixe de salga húmida surgiu a necessidade de se proceder à monitorização do uso destes aditivos, designadamente no bacalhau dada a sua importância na dieta nacional. Neste contexto e uma vez que no processamento de bacalhau salgado seco a adição de fosfatos não só é desnecessária como é prejudicial uma vez que pode impedir o desenvolvimento da cor e sabor característicos e ainda influenciar o processo de secagem é determinante garantir que estes aditivos não são utilizados. Assim, Portugal celebrou memorandos de entendimento com a Noruega e Islândia, principais fornecedores de bacalhau, a fim de garantir a disponibilidade de matéria-prima sem adição de fosfatos nas quantidades necessárias.

Cabe à Direção-Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV) nomeadamente à Divisão de Alimentação Humana da Direção de Serviços de Nutrição e Alimentação (DSNA/DHA) a responsabilidade de garantir esta monitorização de forma a verificar a conformidade dos teores máximos fixados no Regulamento e detetar a adição ilegal de difosfatos, trifosfatos e polifosfatos em produtos de bacalhau, bem como verificar o cumprimento dos requisitos acordados em memorando.

Face ao exposto, com o presente trabalho pretende-se dar início ao programa de monitorização do uso de polifosfatos em bacalhau. Após a identificação do universo da indústria transformadora de bacalhau em Portugal e a análise das entradas deste produto, pretende-se fazer um rastreio da utilização de polifosfatos no bacalhau processado em Portugal, assim como determinar analiticamente a presença de fosfatos em amostras recolhidas na indústria.

2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1 O BACALHAU

2.1.1 A pesca e a indústria do bacalhau em Portugal ao longo da história

Não é possível afirmar com exatidão a época em que os Portugueses se iniciaram na pesca do bacalhau (Dias *et al.*, 2001, Garrido, 2011). No entanto, é no século XV que o consumo de bacalhau salgado seco é oficialmente descrito, estando associado às pescarias na Terra Nova (Canadá) (Dias *et al.*, 2001, CE, 2013, Brix, 2015).

Em meados do século XVI a frota de pesca longínqua era constituída por aproximadamente 150 barcos, no entanto em 1580, já sob o domínio Filipino, iniciou-se a longa e profunda crise das pescas nacionais, a frota bacalhoeira sofre um rude golpe com a perda da maioria dos barcos (Dias *et al.*, 2001, Brix, 2015). Durante cerca de 250 anos, de forma a suprimir as necessidades de bacalhau salgado seco, o país viu-se obrigado a importar este produto (Brix, 2015). A pesca do bacalhau pela frota bacalhoeira Portuguesa foi apenas retomada no século XIX (Dias *et al.*, 2001, Garrido, 2011, Brix, 2015). Ainda assim, até ao fim dos anos 30, a captura nacional contribuía em pouco mais de 10% para o consumo nacional de bacalhau (Dias *et al.*, 2001).

Já no século XX, no período entre 1936 a 1967, deu-se uma reorganização corporativa da indústria pelo Estado Novo, no que se designou por “campanha do bacalhau” (Dias *et al.*, 2001, Brix, 2015). Esta reorganização teve como objetivo o aumento das capturas; a promoção das atividades nacionais dos estaleiros e das secas; a redução da importação, que era contingentada e subordinada à compra prévia duma dada percentagem da produção nacional e a promoção do consumo através de uma política de preços baixos tabelados (Dias *et al.*, 2001). Em 1954, a produção nacional de bacalhau salgado seco atingindo o seu máximo, representando 88% das suas necessidades (Brix, 2015).

O período que se seguiu, de 1967 até 1982, foi de queda acentuada, devido à escassez de pescado e, conseqüente, ao alargamento da jurisdição dos países costeiros. Neste período, extinguiu-se a pesca do bacalhau à linha e verificou-se a introdução das redes de arrasto e esmalhar (Dias *et al.*, 2001, Duarte, 2002, Brix, 2015). Em 1982, havia 21 barcos de arrastão e 15 barcos de redes de emalhar. Entre 1988 e 1999 dá-se uma quebra abrupta das capturas deste peixe, sendo o período em que se assiste à separação completa da indústria face à dependência da armação (Dias *et al.*, 2001, Duarte, 2002).

Nos últimos 20 anos, tem-se vindo a assistir a um processo de destruturação contínua da frota lusitana de pesca longínqua (Brix, 2015). Em 2013, a frota Portuguesa tinha a seu dispor 13 bacalhoeiros, que pescavam nas águas da Terra Nova, da Noruega e de Svalbard. Atualmente a frota encontra-se reduzida a 10 navios, que para além do bacalhau se dedica à captura de outras espécies com interesse comercial (Fileira do Pescado, 2013, Brix, 2015). A captura nacional de bacalhau

contribui com apenas 3 a 4% do consumo deste, o resto é assegurado pela importação (Garrido, 2011, Brix, 2015).

O consumo de bacalhau salgado seco surgiu com a necessidade de conservar o peixe durante as campanhas do bacalhau que demoravam em regra mais de 4 meses no mar (Dias *et al.*, 2001). Após a captura do peixe, a melhor forma de o conservar era, a bordo das embarcações, descabeçar, eviscerar e escalar o peixe e posteriormente salgá-lo. O período de salga correspondia, na época, ao tempo que mediava entre a primeira captura e a descarga nas instalações do armador. A secagem, já em terra, permitia que o bacalhau salgado seco pudesse ser armazenado e transportado com poucas exigências (Dias *et al.*, 2001, CE, 2013). Esta forma de conservação do bacalhau só foi posta em causa quando surgiram os métodos de conservação em frio na segunda metade do século XX (Dias *et al.*, 2001).

Embora ao longo dos séculos as tecnologias de processamento tenham sofrido assinaláveis evoluções, particularmente ao nível do frio e da secagem, o carácter tradicional deste produto tem como base as matérias-primas utilizadas desde sempre e as diferentes fases do método tradicional de produção: escala, salga, maturação/envelhecimento e secagem. Reproduzindo os passos e os períodos por que passava este produto, nos tempos da salga realizada a bordo dos navios, asseguravam uma correta maturação do bacalhau, no estado de salgado verde e após salgado seco que lhe conferem características ímpares de sabor e aroma que tradicionalmente o caracterizam (CE, 2013). Assim, ao longo dos anos assistiu-se a uma substituição gradual da salga pela congelação a bordo, e esta mudança no método de conservação a bordo resultou na valorização deste produto (Dias *et al.*, 2001).

Em Portugal, a principal componente de atividade da indústria continua a ser a secagem de bacalhau salgado verde, com uma fatia complementar assegurada pela produção do congelado (Duarte, 2002). A maior fragilidade desta indústria continua a ser a total dependência da matéria-prima, no entanto o reconhecimento do procedimento nacional de preparação e secagem do bacalhau, de acordo com uma noção de elevada qualidade e com tradições firmadas na sociedade portuguesa, é um grande trunfo do setor (Duarte, 2002, Garrido, 2011, Brix, 2011).

A textura e o sabor especial tornam-no extremamente apreciado e, certamente, se um alimento pudesse representar um país, Portugal seria cultural e historicamente caracterizado pelas suas centenas de receitas de bacalhau salgado seco (Oliveira *et al.*, 2012).

2.1.2 Caracterização e composição do bacalhau

As espécies *Gadus morhua* (bacalhau ou bacalhau do Atlântico), *Gadus ogac* (bacalhau da Gronelândia) e *Gadus macrocephalus* (bacalhau do Pacífico) são as espécies permitidas para comercialização em Portugal segundo o Decreto-Lei n.º 25/2005 de 28 de janeiro alterado pelo Decreto-Lei n.º 4/2006 de 3 de janeiro (Ministério da Agricultura das Pescas e Florestas, 2005, 2006). Estas espécies pertencem ao género *Gadus* e à família *Gadidae* (Integrated Taxonomic Information System, 2015a, 2015b, 2015c).

As três espécies são consideradas “bacalhau”, mas têm habitats e características fisiológicas bastantes diferentes.

O bacalhau do Atlântico (*G. morhua*, Linnaeus, 1758) é uma das espécies de peixes comercializada no norte da Europa e na costa leste da América do Norte mais importantes. Habitam todas as águas que se sobrepõem às plataformas continentais do noroeste e nordeste do Oceano Atlântico (COSEWIC, 2010), distribuindo-se geograficamente do Cabo Hatteras para a Baía de Ungava ao longo da costa norte-americana; costa leste e oeste da Gronelândia, que se estende por distâncias variáveis para norte, dependendo das tendências climáticas; ao redor da Islândia; na costa da Europa a partir do Golfo da Biscaia para o Mar de Barents, incluindo a região em torno da Ilha do Urso (Cohen *et al.*, 1990, FAO, 2010a).

O bacalhau do Atlântico (Figura 1) é geralmente considerado um peixe demersal (Cohen *et al.*, 1990). O habitat desta espécie é muito variado sendo encontrada a profundidades superiores a 600 m, porém habita principalmente nas áreas de plataforma continental a 150-200 m, sendo que os fatores que afetam esta distribuição estão provavelmente associados à temperatura das águas e à disponibilidade de alimento (COSEWIC, 2010, FAO, 2010b). No entanto, seja qual for a razão, os peixes maiores são encontrados em águas mais frias na maioria das áreas (0-5°C). Vive em quase todas as salinidades desde águas quase doces a águas oceânicas completas, e numa ampla gama de temperaturas, desde temperaturas próximas da congelação até 20°C (Cohen *et al.*, 1990). A taxa de crescimento é bastante elevada, verificando-se que as fêmeas apresentam taxas ligeiramente mais elevadas do que os machos. Os machos com 3 anos medem em média 56 cm, sendo que as fêmeas apresentam em média 59 cm de comprimento; os peixes com 5 anos, medem em média 81 cm os machos e 85 cm as fêmeas (Cohen *et al.*, 1990, FAO, 2010b). Esta espécie pode viver até 20 anos e atingir entre 1 a 2 metros (Cohen *et al.*, 1990). O bacalhau do Atlântico é uma espécie voraz e tem uma dieta omnívora, que vai do fitoplâncton aos crustáceos, passando por pequenas enguias, arenques, lulas e, até, jovens bacalhaus (Cohen *et al.*, 1990, Brix, 2015).

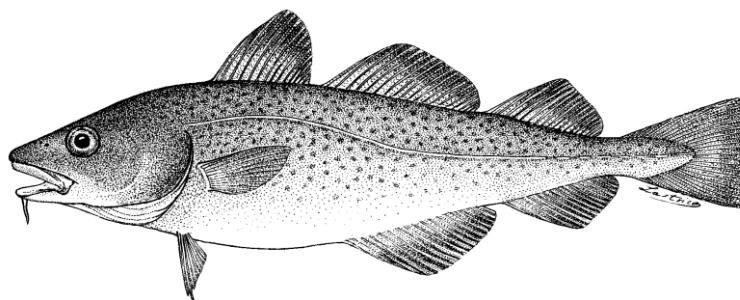


Figura 1: Bacalhau do Atlântico (*G. morhua*) (Fonte: Cohen et al. (1990))

O bacalhau do Pacífico (*G. macrocephalus*, Tilesius 1810) é um peixe encontrado em torno da margem do Pacífico norte, a partir do mar Amarelo para o estreito de Bering, ao longo das Ilhas Aleutas, e a sul, próximo de Los Angeles (Cohen et al., 1990, FAO, 2010c). Vive principalmente ao longo da plataforma e talude continental superior do Pacífico norte em áreas delimitadas pela Coreia e pela península ocidental de Chukchi, no oeste, e pelo golfo de Norton e Oregon a leste. Podem ser encontrados em águas superficiais (10 m) até cerca de 550 m de profundidade, mas a maior parte é encontrada entre 100 e 400 m no Golfo do Alasca e no Mar de Bering (Cohen et al., 1990).

Durante as fases iniciais o crescimento do bacalhau do Pacífico é rápido. Embora esta espécie (Figura 2) normalmente atinga apenas 85 cm de comprimento, o maior comprimento registado é de 120 cm. Vive normalmente 8-9 anos, embora no oeste do Pacífico, estes possam viver até 12 anos. O bacalhau do Pacífico parece ser um predador indiscriminado sobre organismos alimentares dominantes que estejam presentes (Cohen et al., 1990).

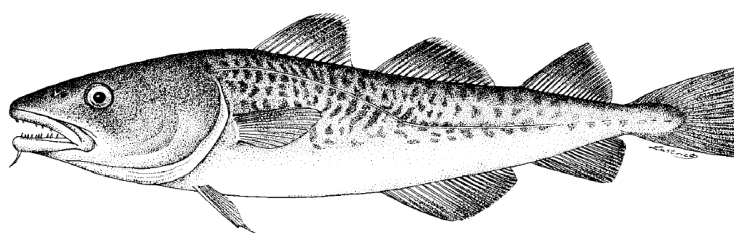


Figura 2: Bacalhau do Pacífico (*G. macrocephalus*) (Fonte: Cohen et al. (1990))

O bacalhau da Gronelândia (*G. ogac*, Richardson, 1836) encontra-se desde o Porto Barrow, Alasca à Gronelândia Ocidental; a sul, ao longo da costa do Canadá junto da Miramichi, Golfo de St. Lawrence e ilha de Cape Breton; uma população disjunta no Mar Branco (Cohen et al., 1990). Esta espécie (Figura 3) vive normalmente perto da costa, de 0 a 200 m de profundidade, e raramente é encontrado em águas mais profundas (Cohen et al., 1990, FAO, 2010d). Tolerar baixas salinidades, mas não há nenhuma evidência de que entre em águas doces. Desenvolvem-se em 3 a 4 anos e desovam em águas rasas entre fevereiro e maio. Os peixes com idade de 5 a 6 anos atingem comprimentos de

cerca de 50 cm; raramente vivem além de 9 anos ou ultrapassam os 60 cm de comprimento total. Nas águas da Gronelândia, a idade máxima é de cerca de 11 anos (Cohen *et al.*, 1990).

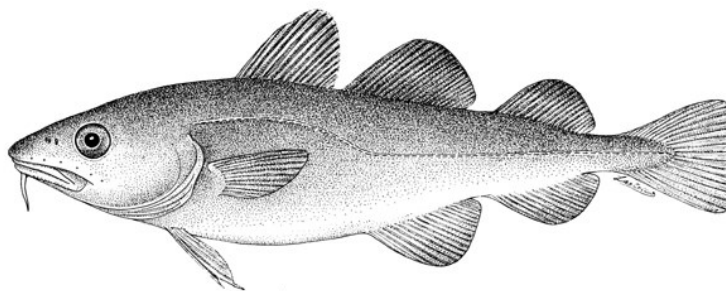


Figura 3: Bacalhau da Gronelândia (*G. orgac*) (Fonte: Cohen *et al.* (1990))

A composição do bacalhau varia com o sexo, a idade, a época de captura, a temperatura da água e o tipo de alimento disponível. A espécie *G. morhua* é classificada como uma espécie magra, com um teor de lípidos inferior a 1% da massa do músculo (massa húmida), sendo que este é constituído essencialmente por proteína, enquanto as reservas lipídicas são armazenados principalmente no fígado (estas variam entre 2% a 75% do peso do fígado) (Oliveira, *et al.*, 2012).

A composição nutricional do bacalhau fresco das espécies *G. morhua* e *G. macrocephalus* encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1: Composição nutricional (/100g da massa húmida) de bacalhau (*G. morhua* e *G. macrocephalus*) (Adaptado de: Nutrition Data (2015a, 2015b))

	<i>G. morhua</i>	<i>G. macrocephalus</i>
Valor energético (kcal/kj)	82/343	
Proteína (g)	17,8	17,9
Gordura total (g)	0,70	0,60
Gordura saturada (g)	0,10	
Ómega-3 (g)	0,20	0,22
Ómega-6 (g)	0,05	0,06
Colesterol (mg)	43	37
Vitamina A (UI)	40	27
Vitamina E (mg)	0,6 (α-tocoferol)	
Potássio (mg)	413	403
Fósforo (mg)	203	174

2.1.3 Processamento do bacalhau salgado seco

Em Portugal, o bacalhau e espécies afins salgado pode ser comercializado salgado verde, salgado semi-seco e salgado seco, segundo o Decreto-Lei n.º 25/2005 de 28 de janeiro, alterado pelo Decreto-Lei n.º 4/2006 de 3 de janeiro. Este diploma define ainda bacalhau (espécies *G. morhua*, *G. macrocephalus* e *G. orgac*) e espécies afins (das quais fazem parte as seguintes espécies: *Boreogadus saida*, *Brosme brosme*, *Eleginus navaga*, *Melanogrammus aeglefinus*, *Molva molva*, *Phycis blennoides*, *Pollachius pollachius*, *Pollachius virens* e *Theragra chalcogramma*) como o produto que tenha sido sangrado, eviscerado, descabeçado, escalado ou filetado e que após maturação físico-química pelo sal, ou no caso do semi-seco e seco após lavagem e secagem apresentem os teores de sal e humidade apresentados na Tabela 2 (Ministério da Agricultura das Pescas e Florestas, 2005, 2006).

Tabela 2: Limites legais de teor de sal e humidade do bacalhau e espécies afins comercializadas em Portugal (Adaptado de: Ministério da Agricultura das Pescas e Florestas (2005, 2006))

Produto	Teor de sal	Teor de humidade
Bacalhau salgado verde e espécies afins salgadas verdes	≥16%	51% - 58%
Bacalhau salgado semi-seco e espécies afins salgadas semi-secas	≥16%	47% - 51%
Bacalhau salgado seco e espécies afins salgadas secas	≥16%	≤47%
Bacalhau salgado seco de cura amarela	12% -16%	≤45%

A salga e a secagem do bacalhau são métodos de conservação utilizados com o objetivo de aumentar a estabilidade do peixe, permitindo o seu armazenamento durante longos períodos de tempo (meses ou até mesmo anos) (Oliveira *et al.*, 2012).

A produção de bacalhau salgado seco engloba várias operações unitárias (Figura 4) que estão relacionadas com o tipo de produto final que se pretende obter. De um modo geral, após a captura o peixe é sangrado, eviscerado e congelado ou refrigerado ainda a bordo das embarcações. Chegado à unidade de transformação o peixe é descongelado, descabeçado, escalado e lavado, sendo que após estas operações dá-se início à salga, maturação e lavagem, e só depois é que o bacalhau é seco, selecionado, armazenado e embalado (Oliveira *et al.*, 2012, CE, 2013).

A captura e subsequente tratamento a bordo são determinantes para a qualidade do produto final (Esaiassen *et al.*, 2004, Oliveira *et al.*, 2012, Dias, 2013). A sangria e a evisceração visam remover a maior quantidade de sangue possível e vísceras. Esta última operação deve ser feita rapidamente e de forma segura, pois as vísceras são um veículo de contaminação microbiana que pode comprometer a segurança do produto (Oliveira *et al.*, 2012, Dias, 2013).

Já em terra, e uma vez que hoje em dia praticamente todo o peixe é refrigerado ou congelado a bordo em vez de se iniciar o processo de salga como se fazia tradicionalmente, é necessário à chegada às unidades industriais descongelar o peixe. Quando esta operação é necessária, realiza-se em tinas próprias, com água corrente salubre, a uma temperatura inferior a 18°C (Oliveira *et al.*, 2012, Dias, 2013).

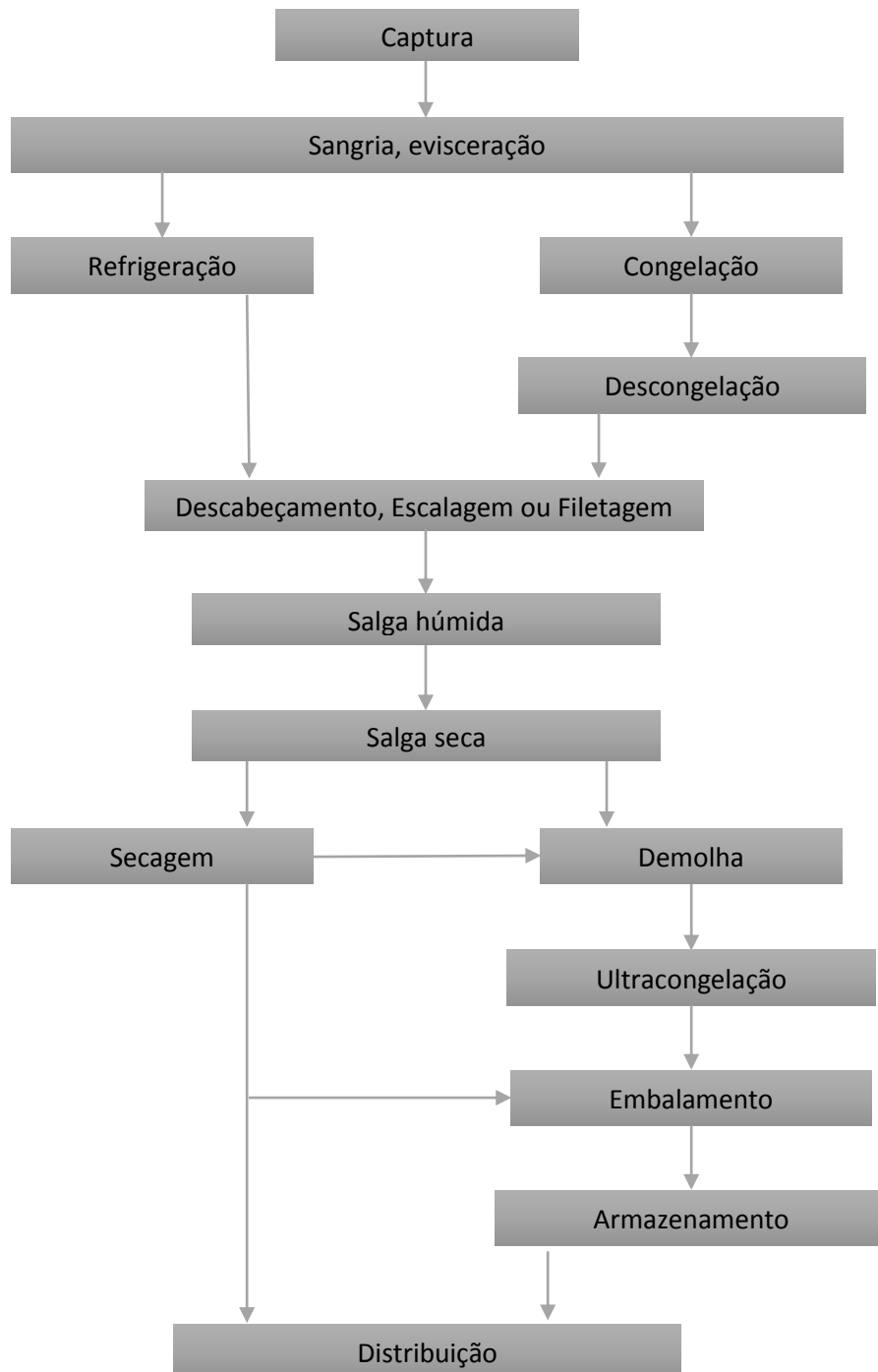


Figura 4: Métodos de produção de bacalhau salgado seco e bacalhau demolhado ultracongelado (Adaptado de: Oliveira *et al.* (2012))

De seguida, procede-se ao descabeçamento do peixe e à escalagem deste. Nesta última fase, o peixe é aberto longitudinalmente e são removidos dois terços da espinha dorsal e ainda restos da bexiga-natatória, sendo que esta operação deve ser realizada com o peixe a uma temperatura entre 0 e 8 °C (Luccia *et al.*, 2005, CE, 2013). Após a escalagem que confere ao peixe o seu tradicional e característico aspeto, este é lavado em água abundante a fim de remover todos os restos de vísceras e coágulos de sangue resultantes da sangria e evisceração, nomeadamente na zona ventral do peixe (CE, 2013).

A salga é efetuada imediatamente após a lavagem, peixe a peixe, cobrindo-se a parte ventral com sal em quantidade suficiente (cerca de 0,33kg de sal/kg de peixe) e de forma uniforme. O bacalhau é empilhado em camadas consecutivas até encher as tinas, formando pilhas homogéneas, permitindo a livre drenagem da salmoura, resultando daí a designação de salga seca ou salga livre. Durante um período mínimo de trinta dias o peixe é submetido a prensagem, em câmara frigorífica ($10 \pm 2^{\circ}\text{C}$), variando a humidade relativa do ar entre os 80% e 85% (CE, 2013).

De forma a diminuir o período de salga seca podem em alguns casos incluir-se no processamento do bacalhau uma etapa de pré-salga ou salga húmida, assim o peixe é primeiro pré-salgado por injeção e/ou imersão em salmoura preparada com uma concentração de sal conhecida (UE, 2013).

Durante o processo de salga o teor de humidade no músculo do bacalhau sofre normalmente uma redução de aproximadamente 82% para 54% (Thorarinsdottir *et al.*, 2001, Andres *et al.*, 2002, Barat *et al.*, 2004, Martínez-Alvarez e Gómez-Guillén, 2006), sendo que quando o bacalhau contém um teor de humidade entre 51 e 58% e um teor de sal superior a 16% denomina-se bacalhau salgado verde (Ministério da Agricultura das Pescas e Florestas, 2005, 2006).

O bacalhau salgado verde é colocado a maturar. Para tal o peixe é transferido para uma palete, em multicamadas, entre as quais é adicionada uma quantidade adequada de sal, invertendo-se deste modo a ordem das camadas da pilha inicial e obtendo-se no final uma nova pilha que, de novo, é sujeita a prensagem. O peixe permanece em câmara frigorífica por um período mínimo de trinta dias a uma temperatura de conservação não superior a 4°C e humidade relativa do ar entre 80% e 85% (Bacalhau Dias, 2015, CE, 2013). Neste período continua a processar-se a maturação, ocorrendo o aumento de compostos químicos voláteis, que vão contribuir para o desenvolvimento do sabor e cheiro característicos do produto. Terminada a etapa de maturação o peixe é lavado novamente e escorrido. A lavagem é realizada com água abundante e escovado com escovas próprias para remover o sal residual. O peixe lavado é empilhado em paletes, permanecendo em repouso durante dois dias, de modo a que a água utilizada na lavagem escorra livremente (CE, 2013).

A secagem, é a operação que se segue, e esta é necessária para eliminar água mais ligada dos tecidos do bacalhau, até ser atingido um grau de humidade não superior a 47% (para o caso de bacalhau salgado seco). Esta operação pode realizar-se por processo natural ou artificial. O processo natural, vulgarmente designado por secagem natural, realiza-se passivamente pela exposição do pescado ao vento e ao sol, sempre que a qualidade do ar ambiente o permita. Entre o levantar e o estender, o peixe é empilhado um sobre o outro, repetindo-se o procedimento tantas vezes quantas as necessárias para se obter o grau de humidade pretendido ($\leq 47\%$) (CE, 2013). Esta tarefa rotineira de espalhar o peixe durante a manhã, levantá-lo, voltar a espalhar e deixá-lo até ao pôr-do-sol, conforme o clima, implica a disponibilidade de muita mão-de-obra, só possível em determinado contexto social, sendo inconcebível à luz da sociedade atual (Duarte, 2002). Assim, o processo artificial efetuado em túnel de secagem veio substituir a secagem natural. A secagem artificial tem uma duração de dois a quatro dias, dependendo do tamanho do bacalhau, devendo ser descontínua (com períodos de repouso), e decorrer a temperaturas que oscilem entre os 18°C e 21°C, com uma humidade relativa do ar que varie entre os 45% a 80% (Barat *et al.*, 2006, Brás e Costa, 2010, CE, 2013).

Após a secagem é efetuada uma seleção do bacalhau com o objetivo de o classificar por tamanho e qualidade, rejeitando os peixes que não cumpram os requisitos definidos para o produto final. O peixe salgado seco é acondicionado em caixas de cartão ou colocado sobre paletes, em câmara de refrigeração onde continua em maturação a temperatura e humidade relativa do ar controladas, entre os 2°C a 4°C e 55% a 60%, respetivamente, durante um período de tempo não inferior a 90 dias (CE, 2013).

Para consumir o bacalhau salgado seco este tem que ser primeiro demolido, para retirar o excesso de sal presente no seu músculo. Este processo é em grande parte tradicional e é um processo demorado, normalmente realizado em casa pelo consumidor final. Contudo, este modo de demolhar o bacalhau tem alguns inconvenientes como: a necessidade de planeamento da operação, o tempo gasto para dessalgar o peixe, a remoção incompleta de sal em algumas partes com maior espessura e, a possibilidade de contaminação microbiológica. Deste modo, a fim de se adaptarem às exigências do mercado, as indústrias de bacalhau começaram a incluir o processo de demolha e ultracongelação nas operações industriais (Barat *et al.*, 2004, Andrés *et al.*, 2005, Oliveira *et al.*, 2012).

2.1.4 Estrutura do Mercado

A estrutura do mercado Português de bacalhau encontra-se esquematizada na Figura 5.

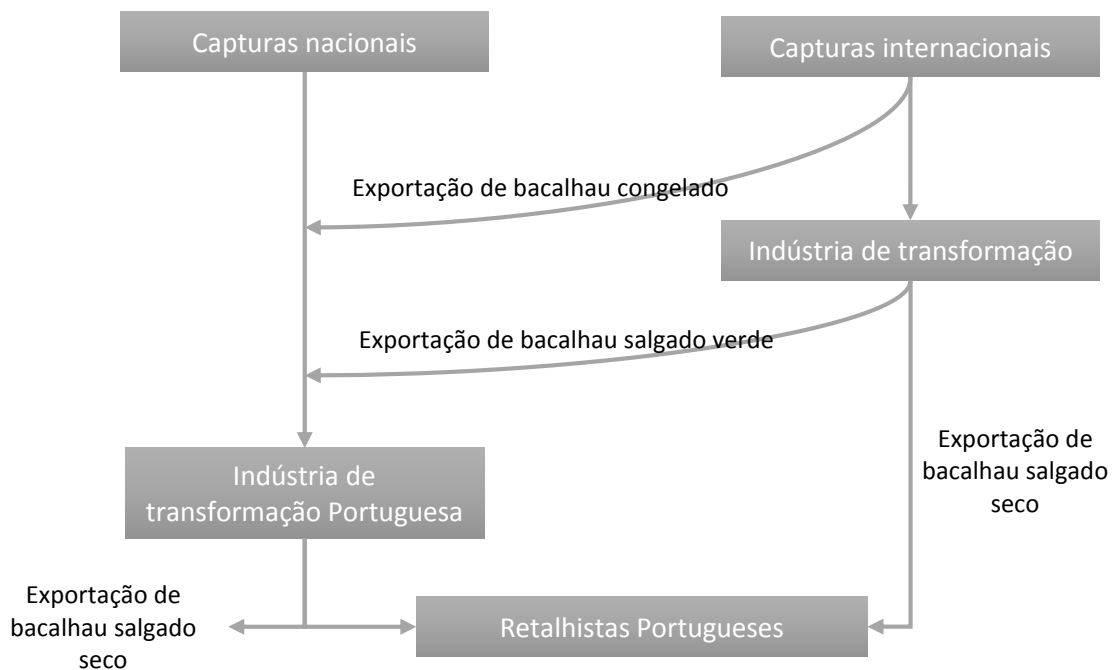


Figura 5: Estrutura do mercado Português de bacalhau salgado seco (Adaptado de: Bjørn (2011))

Após a captura, os primeiros transformadores são as frotas de pesca, que refrigeram ou congelam o peixe ainda a bordo. O restante processamento é efetuado nas unidades industriais já em terra. Estas unidades podem situar-se no país de origem, ou já em Portugal através da importação de bacalhau congelado. O processamento efetuado nas unidades industriais consiste na transformação do bacalhau fresco ou congelado em bacalhau salgado seco. O bacalhau pode ainda ser exportado para Portugal salgado verde, ou seja, a primeira parte do processamento é realizada nos países de origem sendo posteriormente terminado em Portugal (Bjørn, 2011).

A Figura 6 mostra as entradas de vários produtos de bacalhau e os principais países exportadores. O principal exportador de bacalhau para Portugal é a Noruega, cerca de metade do bacalhau salgado produzido na Noruega é exportado para Portugal (Þórarinsdóttir *et al.*, 2010a). Além do bacalhau salgado e salgado seco, Portugal também importa da Noruega bacalhau congelado para a produção de bacalhau salgado seco nas indústrias portuguesas. Portugal importou, em 2010, um total de 42055 toneladas de bacalhau congelado para a produção nacional de bacalhau salgado seco, dos quais 5470 toneladas veio da Rússia (Bjørn, 2011, Haagenzen, 2011). O segundo maior exportador de bacalhau salgado e salgado seco é a Islândia. O bacalhau do Atlântico (*G. morhua*) é a espécie que mais se consome em Portugal e por consequência a maior parte do peixe processado em Portugal é desta espécie (Bjørn, 2011).

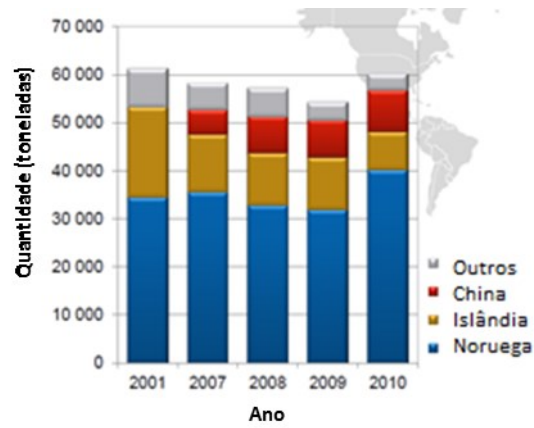


Figura 6: Entradas de bacalhau salgado e salgado seco em Portugal (Adaptado de: Haagensen (2011))

2.2 LEGISLAÇÃO EM VIGOR RELATIVA A ADITIVOS ALIMENTARES

No final de 2008, foi adotado pelo Parlamento Europeu e pelo Conselho o pacote legislativo FIAP (*Food Improvement Agent Package*) (Camilo, 2007, EFSA, 2009). Este pacote engloba três Regulamentos individuais relativos a aditivos alimentares, enzimas alimentares e aromas alimentares e ainda um Regulamento que prevê um procedimento de autorização comum para estas substâncias (EFSA, 2009).

Os princípios fundamentais e as disposições da legislação sobre aditivos alimentares são estabelecidos no Regulamento (CE) n.º 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2008 relativo aos aditivos alimentares. Este Regulamento revoga e substitui as anteriores diretivas e decisões relativas aos aditivos alimentares, e tem como objetivo a harmonização da utilização de aditivos alimentares em géneros alimentícios, aditivos alimentares e aromas alimentares na Comunidade (CE, 2008b).

Um aditivo alimentar é definido segundo o Regulamento (CE) n.º 1333/2008 como “qualquer substância não consumida habitualmente como género alimentício em si mesma e habitualmente não utilizada como ingrediente característico dos géneros alimentícios, com ou sem valor nutritivo, e cuja adição intencional aos géneros alimentícios, com um objetivo tecnológico na fase de fabrico, transformação, preparação, tratamento, embalagem, transporte ou armazenagem, tenha por efeito, ou possa legitimamente considerar-se como tendo por efeito, que ela própria ou os seus derivados se tornem direta ou indiretamente um componente desses géneros alimentícios” (CE, 2008b).

O Regulamento (CE) n.º 1333/2008 prevê: Listas comunitárias de aditivos alimentares autorizados, constantes dos anexos II e III, as suas condições de utilização em géneros alimentícios, incluindo em aditivos alimentares e em enzimas alimentares, e em aromas alimentares e as normas relativas à rotulagem dos aditivos alimentares comercializados como tais (CE, 2008b).

Um aditivo alimentar só pode ser incluído nas listas se satisfizer as seguintes condições: não representar uma preocupação em termos de segurança para a saúde dos consumidores, existir uma necessidade tecnológica razoável e a sua utilização não induzir o consumidor em erro (CE, 2008b).

Os aditivos alimentares constantes das listas, autorizados antes de 20 de Janeiro de 2009 ficam sujeitos a nova avaliação de risco a efetuar pela EFSA. O programa de reavaliação destes aditivos encontra-se descrito no Regulamento (UE) n.º 257/2010 que estabelece um programa de reavaliação de aditivos alimentares aprovados em conformidade com o Regulamento (CE) n.º 1333/2008 (CE, 2008b, UE, 2010).

Nas listas dos anexos II e III do Regulamento (CE) n.º 1333/2008 deve constar: o nome do aditivo alimentar e o seu número E, os géneros alimentícios a que o aditivo alimentar pode ser adicionado, as condições em que o aditivo alimentar pode ser adicionado, e se for caso disso, a existência ou não de restrições à venda direta do aditivo alimentar ao consumidor final (CE, 2008b). As especificações quanto à origem, aos critérios de pureza e a todas as outras informações necessárias aos aditivos alimentares enumerados nas listas, mencionadas anteriormente, encontram-se no Regulamento (UE) n.º 231/2012 que estabelece especificações para os aditivos alimentares enumerados nos anexos II e III do Regulamento (CE) n.º 1333/2008 (UE, 2012).

O Regulamento (CE) n.º 1333/2008 estabelece também os teores máximos de utilização dos aditivos, que é fixado no nível mais baixo necessário à obtenção do efeito desejado. Estes teores têm em conta: qualquer dose diária admissível bem como o seu consumo diário provável a partir de todas as fontes e no caso de o aditivo alimentar se destinar a ser utilizado em géneros alimentícios consumidos por grupos especiais de consumidores, o consumo diário possível desse aditivo para esses grupos de consumidores (CE, 2008b). Sempre que apropriado, não é fixado qualquer teor numérico máximo para o aditivo alimentar sendo este utilizado em conformidade com o princípio *quantum satis* (as substâncias são utilizadas em conformidade com as boas práticas de fabrico, em quantidade não superior ao necessário para atingir o objetivo pretendido e desde que o consumidor não seja induzido em erro) (CE, 2008b).

Em conformidade com o procedimento previsto no Regulamento (CE) n.º 1331/2008 foi apresentado em 19 de junho de 2009, e colocado à disposição dos Estados-Membros, um pedido de autorização da utilização de difosfatos (E450), trifosfatos (E451) e polifosfatos (E452) em peixe de salga húmida (UE, 2013a). Na sequência deste pedido surge em 2013 o Regulamento (UE) n.º 1068/2013 que altera o anexo II do Regulamento (CE) n.º 1333/2008 no que respeita à utilização destes aditivos no peixe de salga húmida (Tabela 3) (UE, 2013a).

A utilização destes aditivos é permitida unicamente em peixe salgado da família *Gadidae* que tenha sido pré-salgado por injeção e/ou imersão em salmoura com uma solução de pelo menos 18% de sal, frequentemente seguida de salga seca (UE, 2013a).

Tabela 3: Número E, designação, teor máximo e restrições/exceções dos aditivos alimentares constantes do anexo do Regulamento (UE) n.º 1068/2013 da Comissão de 30 de outubro de 2013 que altera o anexo II do Regulamento (CE) n.º 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho no que respeita à utilização de difosfatos (E 450), trifosfatos (E 451) e polifosfatos (E 452) no peixe de salga húmida.

Numero E	Designação	Teor máximo (mg de P ₂ O ₅ /kg)	Restrições/ exceções	Período de aplicação
E 450	Difosfatos	5 000	Unicamente peixe salgado da família <i>Gadidae</i> que tenha sido pré-salgado por injeção e/ou imersão em salmoura com uma solução de pelo menos 18% de sal, frequentemente seguida de salga a seco	A partir de 31 de dezembro de 2013
E 451	Trifosfatos	5 000	Unicamente peixe salgado da família <i>Gadidae</i> que tenha sido pré-salgado por injeção e/ou imersão em salmoura com uma solução de pelo menos 18% de sal, frequentemente seguida de salga a seco	A partir de 31 de dezembro de 2013
E 452	Polifosfatos	5 000	Unicamente peixe salgado da família <i>Gadidae</i> que tenha sido pré-salgado por injeção e/ou imersão em salmoura com uma solução de pelo menos 18% de sal, frequentemente seguida de salga a seco	A partir de 31 de dezembro de 2013

Nota: O teor máximo é aplicável à soma de E450, E451 e E452 utilizados estremaes ou em combinação.

A justificação tecnológica para esta autorização decorre da necessidade de conservar o peixe de salga húmida durante o longo processo de conservação do mesmo, onde pode ocorrer oxidação, em especial dos lípidos presentes no músculo do peixe. A oxidação provoca uma alteração da cor e do sabor. A oxidação é acelerada pelos iões metálicos presentes no músculo do peixe e no sal utilizado. Dado que os difosfatos, trifosfatos e polifosfatos formam complexos químicos com iões metálicos, ficou demonstrado que são muito eficazes na proteção contra a oxidação (UE, 2013a). No entanto, uma vez que o bacalhau português é produzido por secagem complementar do peixe de salga húmida, a utilização destes aditivos pode influenciar o processo de secagem, além disso pode impedir que se desenvolvam a cor e o sabor característicos do bacalhau. Assim não são desejados pelos produtores tradicionais de bacalhau (UE, 2013a, Ministério da Agricultura e do Mar da Republica Portuguesa e Ministério das Pescas e Assuntos costeiros do Reino da Noruega, 2013).

2.3 OS FOSFATOS

Os fosfatos estão presente naturalmente em todas as formas de vida, e por conseguinte em quase todos os alimentos (Seafish, 2012, EFSA, 2013). Nos alimentos, os fosfatos são parte de algumas proteínas, nucleótidos e fosfolípidos (ATP, ADP, AMP e fosfocreatina) (Dušek *et al.*, 2003, Jastrzębska, 2006, Nguyen *et al.*, 2012). Estas substâncias podem também ser utilizados como aditivos alimentares em variados produtos tais como no processamento do queijo, carne e pescado para fins tecnológicos (Seafish, 2012, EFSA, 2013).

Os fosfatos simples ou ortofosfatos são formados por um átomo de fósforo central ligado a quatro oxigénios formando uma estrutura tetraédrica (Figura 7), sendo que os restantes átomos envolvidos na estrutura global dependem do tipo de fosfato. Os fosfatos podem estar englobados dentro de várias categorias dependendo do comprimento das suas cadeias (Torry Research Station, 2001). Estes podem variar desde fosfatos simples (ortofosfatos) a pirofosfatos ou difosfatos (constituído por dois grupos fosfato), trifosfatos (constituído por três grupos fosfato) e polifosfatos (constituído por quatro ou mais grupos fosfato) (Chen, 1999, Thorarinsdottir *et al.*, 2001, Bjørkevoll *et al.*, 2012, Seafish, 2012).

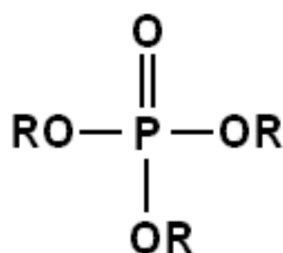


Figura 7: Estrutura da molécula de ortofosfato (Fonte: SPER Chemical Corporation (2014))

Os fosfatos podem incluir outros elementos, resultantes da mineralização do ácido fosfórico com sais, tais como sódio, potássio e cálcio para formar compostos como o monofosfato de sódio, monofosfato de potássio e o monofosfato de cálcio (Chen, 1999, Bjørkevoll *et al.*, 2012, Seafish, 2012).

2.3.1 Propriedades físicas e químicas dos fosfatos

Os fosfatos apresentam inúmeras propriedades físicas e químicas que justificam a sua utilização em vários géneros alimentícios como aditivo alimentar, tais como o seu efeito emulsionante, sequestrante, tampão, entre outras (Kim *et al.*, 2009).

A estabilidade destes compostos está relacionada com a temperatura e o pH do meio. É conhecido que em soluções aquosas, a elevadas temperaturas e a pH baixo as reações de hidrólise são favorecidas. A baixas temperaturas e em condições de pH neutras ou básicas os compostos tendem a

ficar estáveis (Bjørkevoll *et al.*, 2012). Sob condições de temperatura e pH controlados os ortofosfatos podem polimerizar para pirofosfatos, quando o tratamento térmico é aplicado de forma mais intensa formam-se substâncias de maior massa molecular (Bjørkevoll *et al.*, 2012).

Os fosfatos têm geralmente a aptidão de aumentar a capacidade de retenção de água nos alimentos (Kim *et al.*, 2009, Thorarinsdottir *et al.*, 2004). Pensa-se que o aumento da retenção de água pode estar associado com o pH, a força iónica, com a interação específica destes com catiões divalentes e algumas proteínas (Antoine *et al.*, 2000, Thorarinsdottir *et al.*, 2004, Schröder, 2010). A retenção de água pode ser maior se se aumentar o pH do alimento e se forem utilizados polifosfatos, nomeadamente trifosfato de sódio, uma vez que os ortofosfatos têm pouco ou nenhum efeito na retenção de água, ao passo que os pirofosfatos estão associados com a melhoria da solubilidade das proteínas, especialmente pelas fibras musculares. A ligação à água depende do tipo e/ou mistura de fosfatos utilizados e do tipo de produto a ser tratado (Lampila, 1993).

Em geral, os fosfatos proporcionam efeitos tampão nos géneros alimentícios (Johnsen *et al.*, 2009, Kim *et al.*, 2009). Vários estudos sugerem que a diminuição do efeito tampão está relacionado com o aumento das cadeias de grupos fosfato e que os ortofosfatos têm melhor efeito tampão do que os polifosfatos. O facto do efeito tampão ser afetado pelo aumento das cadeias de polifosfatos pode estar relacionado com o aumento da força iónica de sistemas da proteína (Kim *et al.*, 2009).

O valor de pH é um fator importante na capacidade de retenção da água, na medida que afeta a conformação das proteínas, além disso pode afetar a atividade enzimática, nomeadamente das fosfatases (Martínez-Alvarez e Gómez-Guillén, 2006, Johnsen *et al.*, 2009). Os estudos realizados por Thorarinsdottir *et al.* (2004) e Johnsen *et al.* (2009) revelam que a adição de fosfatos aumenta significativamente o pH dos alimentos, e a sua capacidade de retenção de água.

Outra das propriedades dos fosfatos consiste no seu efeito sequestrante, ou seja, a capacidade que os fosfatos têm para formar complexos com iões metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} (Kim *et al.*, 2009, Bjørkevoll *et al.*, 2012). Esta propriedade está relacionada com a redução da oxidação, rancificação e ajuda a estabilizar a cor. O efeito sequestrante pode também ajudar a remover/neutralizar o ferro no sangue dos tecidos do peixe e, portanto, impedir o seu efeito oxidante (Bjørkevoll *et al.*, 2012). O efeito sequestrante dos fosfatos é mais eficiente com os iões Zn^{2+} e Mg^{2+} , do que para os iões Ca^{2+} e Fe^{2+} . Alguns estudos revelam que os polifosfatos de cadeia longa apresentam melhores resultados para os iões metálicos mais leves (Mg^{2+} e Ca^{2+}) e por outro lado os pirofosfatos e trifosfatos parecem ter maior afinidade para os metais pesados (Zn^{2+} e Fe^{2+}) (Gonçalves e Ribeiro, 2008, Kim *et al.*, 2009, Bjørkevoll *et al.*, 2012).

As propriedades anteriormente referidas para os fosfatos, conferem-lhe características importantes enquanto aditivos alimentares. Assim, minimizam o teor de exsudado durante o processamento e armazenamento; limitam a oxidação dos lípidos e consequentemente a formação de sabores e aromas estranhos, apresentam ainda propriedade emulsionantes e de crioproteção (Thorarinsdottir *et al.*, 2001, Gonçalves e Ribeiro, 2008, Seafish, 2012). Por estas razões os polifosfatos são utilizados com frequência para melhorar o rendimento, a qualidade e aumentar o tempo de vida dos produtos de várias indústrias (Kim *et al.*, 2009).

O ácido fosfórico e os fosfatos (E338-343 e E450-452) são aditivos alimentares autorizados para vários fins tecnológicos que podem ser adicionados a um grande número de géneros alimentícios (UE, 2012, EFSA, 2013). Na Tabela 4 estão apresentados os aditivos alimentares que contêm fósforo (E 338-341; E 343; E 450-452) incluídos na lista comunitária dos aditivos alimentares autorizados na União Europeia (CE, 2008b, UE, 2012).

Tabela 4: Aditivos Alimentares que contêm fósforo (E 338-341; E 343; E 450-452) que constam da lista de aditivos permitidos na União Europeia (UE, 2012)

Número E	Nome	Fórmula Química
E 338	Ácido Fosfórico	H_3PO_4
E 339 (i)	Fosfato monossódico	NaH_2PO_4
E 339 (ii)	Fosfato dissódico	Na_2HPO_4
E 339 (iii)	Fosfato trissódico	Na_3PO_4
E 340 (i)	Fosfato monopotássico	KH_2PO_4
E 340 (ii)	Fosfato dipotássico	K_2HPO_4
E 340 (iii)	Fosfato tripotássico	K_3PO_4
E 341 (i)	Fosfato de monocalcico	$Ca(H_2PO_4)_2$
E 341 (ii)	Fosfato de dicalcico	$CaHPO_4$
E 341 (iii)	Fosfato de tricalcico	$Ca_3(PO_4)_2$
E 343 (i)	Fosfato de monomagnésico	$Mg(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (sendo $n = 0$ a 4)
E 343 (ii)	Fosfato de dimagnésico	$MgHPO_4 \cdot nH_2O$ (sendo $n = 0 - 3$)
E 450 (i)	Difosfato dissódico	$Na_2H_2P_2O_7$
E 450 (ii)	Difosfato trissódico	$Na_3HP_2O_7$
E 450 (iii)	Difosfato tetrassódico	$Na_4P_2O_7$
E 450 (v)	Difosfato tetrapotássico	$K_4P_2O_7$
E 450 (vi)	Difosfato dicalcico	$Ca_2P_2O_7$
E 450 (vii)	Di-hidrogenodifosfato de cálcio	$CaH_2P_2O_7$
E 450 (ix)	Di-hidrogenodifosfato de magnésio	$MgH_2P_2O_7$
E 451 (i)	Trifosfato pentassódico	$Na_5P_3O_{10} \cdot nH_2O$ ($n = 0$ ou 6)
E 451 (ii)	Trifosfato pentapotássico	$K_5P_3O_{10}$
E 452 (i)	Polifosfato de sódio	Solúvel: $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$, em que $n \geq 2$ Insolúvel: $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$, em que $n \geq 2$
E 452 (ii)	Polifosfato de potássio	$(KPO_3)_n$, quando $n \geq 2$
E 452 (iii)	Polifosfato de sódio e cálcio	$(NaPO_3)_nCaO$, sendo, geralmente, $n=5$
E 452 (iv)	Polifosfato de cálcio	$(CaP_2O_6)_n$

A forma como os polifosfatos interagem com o produto depende da forma como são aplicados (Seafish, 2012). Na maioria dos casos, os polifosfatos são aplicadas à superfície do produto por imersão, aspersão ou suspendendo os produtos em gelo fosfatado (Þórarinsdóttir *et al.*, 2010b, Seafish, 2012). Dependendo da concentração de polifosfato aplicada, do tempo de contato e do tamanho do produto, os polifosfatos vão-se difundir através deste em graus variados (Seafish, 2012).

Na indústria do pescado, os fosfatos têm uma ampla gama de aplicação. Os aditivos mais utilizados na indústria são: o trifosfato pentassódico (E451i) isolado ou em misturas com polifosfato de sódio (E452i) ou difosfato dissódico (E450i) e/ou difosfato tetrassódico (E452iii), uma vez que estes combinam várias propriedades de interesse, tais como o aumento da solubilidade, o ajuste de pH e a elevada tolerância aos iões Mg^{2+} e Ca^{2+} , frequentemente presentes na água do processamento (Gonçalves e Ribeiro, 2008).

No processamento de cefalópodes e peixe, são utilizadas misturas de trifosfato pentassódico (E451i), difosfato dissódico (E450i) e/ou difosfato tetrassódico (E452iii), e polifosfato de sódio (E452i). Estes são utilizados com frequência, desde que com a sua mistura se obtenha uma boa solubilidade, ajuste do pH e desempenhe a sua função seletiva como sequestrante. Para cefalópodes enlatados é utilizado com maior frequência o difosfato dissódico (E450i) pois pretende-se aproveitar a combinação do seu efeito sequestrante com o efeito tampão (Bjørkevoll *et al.*, 2012).

No processamento de surimi, o principal papel dos fosfatos é o de crio-protetor das proteínas que mais tarde vão contribuir para uma gelificação ideal, sendo que normalmente neste processo são utilizados polifosfatos de cadeia curta. Para crustáceos, utilizam-se combinações de difosfatos e trifosfatos, utilizadas frequentemente para estabilizar a qualidade do produto (Bjørkevoll *et al.*, 2012).

2.3.2 Avaliação de segurança do uso de fosfatos

A segurança para o consumidor da utilização de aditivos à base de fósforo, foi avaliada pelo *Scientific Committee for Food* em 1990, que propôs o valor de 70 mg de fósforo/kg de peso corporal para a dose diária máxima tolerada (Ritz *et al.*, 2012). A EFSA, prevê reavaliar a segurança destes até 31 de dezembro de 2018, uma vez que os fosfatos já eram autorizados como aditivos alimentares antes de 20 de Janeiro de 2009, e por isso considerados seguros (CE, 2008b, EU, 2010).

O comité misto FAO/WHO de peritos em aditivos alimentares (JECFA) elaboraram uma revisão sobre a segurança de todos os aditivos alimentares, abordando a possível exposição aos aditivos à base de fósforo em alimentos. Este grupo concluiu que a exposição ao fosfato inorgânico através dos alimentos nas quantidades usadas hoje em dia é ainda muito abaixo do valor da dose diária máxima tolerada (70 mg de fósforo/kg de peso corporal). Pesquisas realizadas pelo IFAC permitiram concluir

que os fosfatos adicionados representam apenas 10% do valor máximo diário tolerável (Bjørkevoll *et al.*, 2012). Também a FDA (2015) atribui aos aditivos à base de fosfatos a denominação "GRAS" (*Generally Recognized as Safe*).

No entanto Gutiérrez *et al.* (2015) estudou o impacto dos aditivos à base de fósforo no metabolismo ósseos e mineral, concluindo que o teor de fósforo adicionado aos alimentos processados pode perturbar estes metabolismos em seres humanos. Os resultados dos estudos com animais sugerem que isso pode comprometer a saúde dos ossos (Gutiérrez *et al.*, 2015). Também Ritz *et al.* (2012) sugere uma associação entre o elevado consumo de aditivos alimentares à base de fosfatos com o aumento do risco cardiovascular na população em geral. Este estudo também apresenta algumas considerações sobre o metabolismo dos fosfatos inorgânicos e conclui que os aditivos alimentares à base de fosfato são um motivo de preocupação, e que o seu potencial impacto sobre a saúde pode estar a ser subestimado (Ritz *et al.*, 2012).

2.3.3 Métodos analíticos de determinação de fosfatos

Vários estudos têm sido feitos no sentido de avaliar a adição de fosfatos em géneros alimentícios, nomeadamente em carne e produtos à base de carne (Dafflon *et al.*, 2003, Dušek *et al.*, 2003, Jastrzębska, 2006, 2009, 2011, Jastrzębska *et al.*, 2008) e produtos de pesca (Gibson e Murray, 1973, Tenhet *et al.*, 1980, Heitkemper *et al.*, 1993, Lampilla, 1993, Krzynowek e Panunzio, 1995, Kent *et al.*, 2000, Kaufmann *et al.*, 2005, Zhong e Li 2009) utilizando vários métodos analíticos como a espectrofotometria, a cromatografia de camada fina, eletroforese capilar e a cromatografia iónica. No entanto, são poucos os estudos que se focam na avaliação da adição de polifosfatos em bacalhau e seus derivados. Cui *et al.* (2000) reportou o uso da cromatografia iónica na determinação de tripolifosfatos em bacalhau congelado. Thorarinsdottir *et al.* (2001, 2004) nos seus estudos avaliou o efeito dos fosfatos no bacalhau salgado (*G. morhua*) utilizando espectrofotometria, e também Schröder (2010) utilizou este método para determinar o teor de fosfatos em bacalhau da espécie *G. macrocephalus*. Nguyen *et al.* (2012) avaliou alterações quantitativas e qualitativas da adição de fosfatos em bacalhau (*G. morhua*) durante a salga, armazenamento e reidratação, para tal utilizou a espectrofotometria e a cromatografia iónica. Assim, são necessários mais estudos no sentido de aferir qual o melhor método para quantificar a adição de fosfatos em bacalhau salgado.

A quantidade de fosfatos adicionados a um género alimentício deve respeitar os limites máximos legislados, sendo que estes devem ter em conta não só os aditivos alimentares a base de fosfatos bem como os fosfatos que estão naturalmente presentes. Esta quantificação deve ser expressa em mg de P_2O_5 /kg de produto (CE, 2008b). Os difosfatos, trifosfatos e polifosfatos estão

presentes quando há adição intencional enquanto os ortofosfatos podem vir de fontes naturais e tecnológicas. Existem algumas limitações metodológicas na diferenciação dos teores de fósforo presente naturalmente nos géneros alimentício e o conteúdo derivado da utilização industrial de aditivos alimentares. Além disso, o efeito de degradação química e enzimática de polifosfatos é outro inconveniente, pois provoca a hidrólise dos polifosfatos em difosfatos e eventualmente em ortofosfatos resultantes da ação das fosfatases, que estão naturalmente presentes nos produtos e que frequentemente desenvolvem falsos negativos analíticos (Bjørkevoll *et al.*, 2012, Seafish, 2012).

Várias abordagens têm sido estudadas para ultrapassar o problema relativo ao facto de não se conseguir diferenciar os fosfatos adicionados intencionalmente e os que estão presentes naturalmente nos géneros alimentícios, no entanto, não há forma de evitar a degradação destes aditivos antes de uma amostra ser analisada seja qual for o método analítico utilizado, portanto, deve-se enfatizar que a estimativa do uso adequado de fosfatos não é preciso, e pode causar falsos negativos. No entanto, a deteção de polifosfatos acima do limite legal será sempre um real positivo (Bjørkevoll *et al.*, 2012).

2.3.3.1 Métodos Clássicos

A determinação do teor de fosfato total (P_2O_5) em carne e pescado é frequentemente realizada pela quantificação do fósforo, por espectrofotometria. No caso da quantificação de fósforo, a espectroscopia é utilizada para medir a cor resultante da reação de ortofosfatos com produtos químicos tais como o azul de molibdénio, o amarelo vanado-molibdato e o verde-malaquita, sendo que a cor é proporcional à concentração de fósforo. Deve notar-se que a quantificação de fósforo em polifosfatos utilizando a espectroscopia requer decomposição dos fosfatos mais complexos em ortofosfatos, o que é possível utilizando ácidos (Dusek *et al.*, 2003, Jastrzębska, 2009, Jastrzębska e Sztyk 2009).

O teor de fosfatos num género alimentício pode ser determinado através da relação entre os fosfatos livres (não proteico) e os fosfatos ligados às proteínas, isto admitindo que os fosfatos livres são aqueles que são adicionados intencionalmente aos géneros alimentícios e os fosfatos ligados às proteínas são aqueles que estão naturalmente presentes nestas. Esta metodologia consiste em determinar o teor de fosfato adicionado a partir do cálculo da diferença entre o fósforo total (determinado pelo método espectrofotométrico) e fósforo associado com a proteína (determinado pelo método de *Kjeldahl*) e a partir da relação conhecida entre o fósforo e a proteína (0.0106g fósforo (P)/g de proteína) (Þórarinsdóttir *et al.*, 2010b, Seafish, 2012). No entanto, Dusek *et al.* (2003) nos seus estudos com produtos cárneos encontrou outros valores para a relação fósforo/proteína o que sugere que o fator de conversão pode estar dependente do produto e da sua composição.

2.3.3.2 Métodos Cromatográficos

Os métodos cromatográficos podem ser utilizados para detetar e quantificar, em alguns casos, os fosfatos adicionados aos géneros alimentícios. Nos métodos cromatográficos as misturas de substâncias são separadas nos seus componentes e por isso é possível identificar as várias espécies de fosfatos (Seafish, 2012).

Várias abordagens baseadas em técnicas de cromatografia de troca iónica para a separação e quantificação de polifosfatos têm sido descritas na literatura (Cui *et al.*, 2000, Kaufmann *et al.*, 2005 Nguyen *et al.*, 2012). Algumas referências têm evidenciado a sua eficácia para a quantificação de polifosfatos, mas nenhuma destas abre a possibilidade de uma completa avaliação dos aditivos à base de fosfatos. O passo de extração é muito importante, especialmente na prevenção da degradação de polifosfatos. A variedade das características químicas entre os congéneres dos vários fosfatos torna difícil desenvolver um método único para todos os fosfatos utilizados pela indústria, uma vez que a solubilidade e a afinidade dependem do pH específico (Kaufmann *et al.*, 2005, Bjørkevoll *et al.*, 2012).

Na cromatografia iónica, a fase estacionária é uma coluna de resina de troca iónica (Fritz e Gjerde, 2009). Os iões presentes na amostra são transportados através da coluna pela fase móvel (eluente), que não é mais que uma solução iónica (uma solução que se dissocia em iões e é, por conseguinte, capaz de conduzir eletricidade, tal como uma solução ácido, carbonato ou hidróxido). À medida que a amostra passa através da coluna, os iões individuais são separados a partir da camada de material ativo na resina, resultando em diferentes tempos de retenção para os diferentes componentes da amostra (Fritz e Gjerde, 2009, Seafish, 2012). No final é gerado um cromatograma, este é um gráfico de abundância de iões medida pelo detetor *versus* o tempo de retenção ou seja, o tempo que o ião leva para passar ao longo da coluna. A posição de um pico no cromatograma (isto é, o tempo de retenção) é característico de cada ião, e o tamanho do pico é função da sua concentração (Fritz e Gjerde, 2009). A cromatografia iónica tem mostrado ser um método útil para determinar polifosfatos individuais numa amostra. Este tipo de cromatografia é capaz de distinguir entre as orto-, di-, tri- e polifosfatos (Bjørkevoll *et al.*, 2012, Seafish, 2012).

A cromatografia de camada fina (TLC) tem sido também utilizada para detetar a adição de polifosfatos. A ANFACO-CECOPESCA tem adotado metodologias com base nesta técnica para quantificar ortofosfatos, difosfatos, trifosfatos e polifosfatos dos produtos da pesca (Bjørkevoll *et al.*, 2012). A TLC tem como principais vantagens: a relativa simplicidade do método, o facto de ser uma análise rápida e o baixo custo dos equipamentos necessários. A principal desvantagem deve-se ao facto dos fosfatos sofrerem hidrólise durante a preparação e análise das amostras e que pode influenciar os resultados obtidos (Seafish, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ANÁLISE DO UNIVERSO DAS INDÚSTRIAS TRANSFORMADORAS DE BACALHAU EM PORTUGAL

Com o objetivo de clarificar o universo de estabelecimentos que transformam bacalhau em Portugal, procedeu-se à análise da base de dados provenientes do licenciamento industrial de estabelecimentos realizado pela DGAV até maio de 2015. Procedeu-se à análise da tipologia dos estabelecimentos industriais, do número de estabelecimentos por região, sendo estas regiões definidas segundo a NUTS II (UE, 2014), por dimensão da empresa sendo as empresas divididas em micro, pequenas, médias e grandes empresas (CE, 2003, INE, 2014) bem como o número de trabalhadores por região.

3.2 ANÁLISE DAS ENTRADAS DE BACALHAU SALGADO EM PORTUGAL

O estudo das entradas de bacalhau salgado em Portugal teve por base os dados fornecidos pela DGRM (Anexo I), referentes ao período entre 2011 e 2014 e que tiveram como origem a Balança Comercial do INE.

No contexto deste estudo, entende-se “Bacalhau” como o conjunto de peixes das espécies *G. morhua*, *G. ogac* e *G. macrocephalus*.

Note-se que para uma melhor interpretação dos dados, estes foram agrupados tendo em conta a nomenclatura pautal definida no Regulamento de execução (UE) n.º 1001/2013 que altera o anexo I do Regulamento (CEE) n.º 2658/87 relativo à nomenclatura pautal e estatística e à pauta aduaneira comum que define cinco categorias de bacalhau seco, salgado ou em salmoura (UE, 2013b):

- Filetes de bacalhau da espécie *G. macrocephalus*, secos, salgados ou em salmoura, mas não fumados (0305 32 11);
- Filetes de bacalhau das espécies "*G. morhua*, *G. ogac*" e de peixes da espécie "*B. saída*", secos, salgados ou em salmoura, não fumados (0305 32 19);
- Bacalhau-do-Atlântico (*G. morhua*), bacalhau-da-Gronelândia (*G. ogac*) e bacalhau-do-Pacífico (*G. macrocephalus*), secos, não salgados ou não fumados (exceto em filetes, assim como, desperdícios de peixes comestíveis) (0305 51 10);
- Bacalhau-do-Atlântico (*G. morhua*), bacalhau-da-Gronelândia (*G. ogac*) e bacalhau-do-Pacífico (*G. macrocephalus*), secos e salgados ou não fumados (exceto em filetes, assim como, desperdícios de peixes comestíveis) (0305 51 90) e
- Bacalhau-do-Atlântico (*G. morhua*), bacalhau-da-Gronelândia (*G. ogac*) e bacalhau-do-Pacífico (*G. macrocephalus*), salgados, não secos nem fumados ou em salmoura (exceto em filetes, assim como, desperdícios de peixes comestíveis) (0305 62 00).

Para facilitar a interpretação dos dados foram constituídos 3 grupos:

- Grupo 1: filetes de bacalhau (código pautal 0305 32 11 e 0305 32 19);
- Grupo 2: bacalhau seco (código pautal 0305 51 10 e 0305 51 90); e
- Grupo 3: bacalhau salgado verde (código pautal 0305 62 00).

3.3 RASTREIO DA UTILIZAÇÃO E CONTROLO DE POLIFOSFATOS NA INDÚSTRIA

Com o objetivo de obter informação dos operadores económicos da indústria do bacalhau relativa à utilização e controlo de polifosfatos em bacalhau salgado proveniente das importações, elaborou-se um questionário (Anexo II). O questionário foi elaborado com base no Regulamento (CE) n.º 1333/2008, assim como nos memorandos de entendimento entre Portugal e a Noruega e também a Islândia (Ministério da Agricultura e do Mar da Republica Portuguesa e Ministério das Pescas e Assuntos costeiros do Reino da Noruega, 2013, UE, 2013a, Ministério da Agricultura e do Mar da Republica Portuguesa e Ministério da Industria e Inovação da Republica da Islândia, 2014).

Os questionários foram enviados para 31 estabelecimentos por correio eletrónico, quer através da DGAV quer através da Associação dos Industriais do Bacalhau (AIB), entre abril e setembro de 2015.

3.4 CARATERIZAÇÃO DE BACALHAU TRANSFORMADO

O desenvolvimento experimental deste estudo foi efetuado no âmbito do projeto intitulado “POLIFOSFATOS - Utilização de polifosfatos na indústria transformadora do pescado: controlo dos níveis e efeito do processamento” em curso no IPMA.

3.4.1 Amostragem

Trinta e nove amostras de bacalhau, num total de vinte e cinco lotes diferentes, foram recolhidas em oito indústrias de transformação de bacalhau, sendo que sete se encontram localizadas na região centro e uma na área metropolitana de Lisboa. A recolha foi efetuada nos meses de julho e agosto de 2015. A caracterização detalhada das amostras encontra-se no Anexo III sendo que na Tabela 5 está um resumo dessa caracterização.

Tabela 5: Caracterização das amostras de bacalhau analisadas

Nº de amostras	Estado Físico	Espécie	País exportador
2	Congelado	<i>G. morhua</i>	China
8	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	Islândia
1	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	Inglaterra
4	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	Noruega
15	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	n.d.
1	Salgado semi-seco	<i>G. morhua</i>	Islândia
3	Salgado seco	<i>G. morhua</i>	Islândia
2	Salgado seco	<i>G. morhua</i>	Noruega
1	Salgado seco	<i>G. macrocephalus</i>	Alasca (U.S.A.)
1	Salgado seco	<i>T. chalcogramma</i>	Alasca (U.S.A.)
1	Demolhado ultracongelado	<i>G. morhua</i>	n.d.

n.d. – dado não disponível

Após chegada ao laboratório as amostras foram armazenadas. As amostras salgadas verdes, semi-secas e secas foram armazenadas a +3°C e as congeladas e ultracongeladas a - 19°C.

3.4.2 Preparação das amostras

Às amostras foram retiradas a pele e as espinhas e posteriormente foram homogeneizadas com o auxílio de uma picadora (Moulinex) própria para géneros alimentícios. De seguida, as amostras foram armazenadas sob vácuo (embaladora Multivac) e congeladas a - 19°C até posterior controlo analítico. Todas as determinações foram efetuadas em duplicado com exceção do pH.

3.4.3 Determinação de pH

As determinações do pH foram efetuadas num potenciómetro da série 7110 inoLab®, usando um sensor pH-electrode SenTix 41 Plus WTW.

3.4.4 Determinação do teor de humidade

O teor de humidade foi determinado tendo como base a metodologia presente no Decreto de Lei n.º 25/2005 (Ministério da Agricultura das Pescas e Florestas, 2005). Para tal, colocaram-se os cadinhos na estufa (Raypa) a 105°C ± 2°C pelo menos 30 minutos. Arrefeceram-se em exsicador e em

seguida pesaram-se (balança Mettler Toledo). Para cada cadinho pesaram-se aproximadamente 5g de amostra. O conjunto da amostra e cadinho foram colocados na estufa a secar a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante a noite (aproximadamente 16 horas). Após a secagem os cadinhos ficaram a arrefecer em exsicador, sendo posteriormente pesados.

Para o cálculo do teor de humidade no bacalhau foi aplicada a seguinte equação:

$$\text{Humidade (\%)} = \frac{\text{massa húmida} - \text{resíduo seco}}{\text{massa húmida}} \times 100$$

Onde:

- Massa húmida é a massa, em gramas, da amostra analisada;
- Resíduo seco é o resultado da massa, em gramas, do conjunto cadinho e amostra após secagem subtraindo-lhe a massa do cadinho vazio.

3.4.5 Determinação do teor de proteína

A determinação do teor de proteína no bacalhau foi realizada baseando-se no método de Dumas (Saint-Denis e Goupy, 2004) no aparelho LECO FP – 528. Este método consiste na combustão das amostras na presença de oxigénio e hélio, a temperaturas de aproximadamente 900°C . O azoto é medido através de um detetor de condutividade térmica. Antes de se realizar a operação o detetor é calibrado com EDTA (carbono: $41,07 \pm 0,17\%$, hidrogénio: $5,55 \pm 0,02\%$, azoto: $9,57 \pm 0,03\%$). Para cada determinação pesaram-se aproximadamente 200 mg de amostra. Os valores de azoto determinados foram convertidos em teor de proteína através do fator de conversão (x6,25).

3.4.6 Determinação do teor de fosfatos por espectrofotometria

A determinação do teor fosfatos pelo método espectrofotométrico foi realizada em conformidade com a Norma Portuguesa para a determinação do teor de fósforo em produtos de pesca e aquicultura (IPQ, 2010). Para determinar os fosfatos, pesaram-se 5 g de amostra num cadinho, que posteriormente foi a secar em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante a noite (aproximadamente 16 horas), de seguida foi a incinerar em mufla (Heraeus), aumentando-se a temperatura progressivamente até aos 500°C e deixando-se a esta temperatura durante a noite (aproximadamente 16 horas), e depois arrefecidos em exsicador. A cada amostra, adicionaram-se 10 mL de solução de ácido nítrico (1 volume de ácido nítrico a 65% (Merck) e 2 volumes de água millipore), de seguida levou-se à ebulição durante 7 a 8 minutos numa placa de aquecimento (Schott Instruments) pré-aquecida. Após a ebulição deixaram-se arrefecer e transferiram-se para um balão volumétrico de 100 mL perfazendo-se o volume com água millipore. Filtrou-se o volume do balão para um copo com papel de filtro (Whatman® nº1) e

foram transferidos 500 µL do filtrado para um tubo de ensaio, ao qual se adicionaram 1,5 mL de agente colorimétrico (o agente colorimétrico é uma mistura de um volume de heptamolibdato de amónio (50 g/L), um volume de monovanadato de amónio (2,45 g/L) e um volume de solução de ácido nítrico) e 3 mL de água Millipore, homogeneizou-se no vortex e aguardaram-se 15 minutos pelo desenvolvimento da cor. A leitura das amostras foi feita em espectrofotómetro (UNICAM UV/Vis spectrometer) a 430 nm. Para cada amostra foram feitas duas determinações.

Foram ainda preparados um padrão de fosfato (15 mg de KH_2PO_4 /100mL) e um branco. Para fazer o branco, num balão volumétrico de 100 mL foram colocados 10 mL de ácido nítrico e perpez-se o volume com água millipore. Para o padrão, num balão volumétrico de 100 mL adicionaram-se 20 mL do padrão fosfato, 10 mL de ácido nítrico e perpez-se o volume com água millipore. De seguida, reagiu-se com o agente colorimétrico procedendo-se de modo semelhante ao descrito para as amostras.

Fez-se uma curva de calibração, utilizando o padrão de fosfato, com uma gama de concentração de 100 a 500 µg de P_2O_5 /mL, para a preparação da curva de calibração procedeu-se de modo semelhante ao descrito para as amostras. O declive da reta e a ordenada na origem foram obtidos após ajuste linear entre as absorvâncias medidas nos padrões e as respetivas concentrações, obtendo-se a seguinte equação: $y = 0,0019x - 0,0816$, onde y é o valor da absorvância e x o valor da concentração.

O cálculo do teor de fosfatos expresso em g de P_2O_5 /kg é dado pela seguinte equação:

$$\text{Fosfatos (g } \text{P}_2\text{O}_5\text{/kg)} = \frac{x}{m \times 10}$$

Onde:

- x é o valor da concentração, ou seja, o resultado da interpolação gráfica da curva de calibração com uma série de padrões de concentração conhecida expressa em µg de P_2O_5 por mL após mistura reacional;
- m é o valor da massa da amostra, em gramas.

3.4.7 Determinação do teor de fosfatos por cromatografia iónica

Os fosfatos foram determinados de acordo com a metodologia descrita por Dafflon *et al.* (2003) e Nguyen *et al.* (2012), por cromatografia iónica de alta eficiência. Para tal, pesaram-se 5 g de amostra moída para um tubo de centrifuga e adicionaram-se 5 mL de água milipore. De seguida a amostra foi aquecida durante 20 – 25 segundos no micro-ondas (63% 300W, Mars) para desnaturar as

fosfatases presentes. Durante a preparação do extrato as amostras foram mantidas num banho de gelo. Homogeneizou-se a amostra no Polytron durante 1 minuto a 10 000 rpm. Adicionaram-se de seguida 20 mL de água Millipore, homogeneizou-se no vortex (VELP Scientifica) e centrifugou-se a $5525 \times g$ a 4 °C durante 20 minutos. Retiraram-se 4 mL do sobrenadante para um copo e adicionaram-se aproximadamente 30 mL de água Millipore, ajustando-se o pH a 8.5 com hidróxido de potássio (KOH, 80 mM), sendo que após o ajustamento do pH fez-se o volume até aos 50 mL. De seguida, filtrou-se a solução para um vial com um filtro de seringa com poros de 0.2 µm. O vial foi colocado no cromatógrafo e mantido a 4°C até à leitura num período de tempo nunca superior a 24h. Foram ainda preparadas as curvas de calibração de padrões na gama entre 0,5 e 80 mg/L de PO₄, P₂O₇, P₃O₉ e P₃O₁₀ usando H₂NaO₄P.H₂O (Sigma), Na₄O₇P₂.10H₂O (Sigma-Aldrich), Na₃O₉P₃ (Aldrich) e Na₅O₁₀P₃ (Sigma-Aldrich), respetivamente. Os padrões foram preparados em extrato de bacalhau. O aparelho e os parâmetros utilizados na determinação por cromatografia encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Especificações dos parâmetros de Cromatografia Iónica (Thermo Science)

Equipamento	Dionex ICS-5000 ⁺
Coluna	IonPac AS16 (2×250 mm)
Pré-coluna	AG16 (2×50 mm)
Eluente	Hidróxido de potássio (KOH)
Gradiente	25 mM KOH de 0 a 5 min 25 a 70 mM KOH de 5 a 50 min 70 mM a 25 mM KOH de 50 a 60 min
Fluxo do eluente	0,25 mL/min
Volume injetado	10 µL
Temperatura da coluna e do detetor	30°C
Corrente do supressor	62 mA
Supressor	Dionex Electrolytically Regenerated Suppressor ERS 500 (2 mm)
Programa	Chromeleon 7

O teor de ortofosfatos expresso em g de P₂O₅/kg é dado pela seguinte equação. Note-se que como só foram detetados ortofosfatos só se utilizou a curva para o padrão PO₄.

$$\text{Ortofosfatos (g P}_2\text{O}_5\text{/kg)} = \frac{C}{m} \times 0,7473 \times \frac{1}{20} \times \frac{V1}{V2}$$

Onde:

- C é o valor da concentração, ou seja, o resultado da interpolação gráfica de uma curva de calibração com uma série de padrões de concentração conhecida expressa em mg de PO₄ por L;
- m é a massa, em g, da amostra;
- 0,7473 é o fator de conversão de PO₄ em P₂O₅, ou seja, 1 g PO₄/L corresponde a 0,7473 g P₂O₅/L;

- V1 é o volume, em mL, da água millipore adicionada à amostra durante a preparação do extrato com o teor de água presente na amostra;
- V2 é o volume, em mL, recolhido para acertar o pH (para todas as amostras foram recolhidos 4 mL).

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise descritiva simples dos dados do presente estudo, foi realizada através das funcionalidades Microsoft Office Excel® (2013).

Aos resultados de todas as análises laboratoriais efetuadas em duplicado, foi aplicado um teste de comparação de médias Unequal NHSD. Para o efeito recorreu-se ao *software* STATISTICA ver. 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

A globalidade dos resultados (referentes aos teores de humidade (Hum), proteína (Prot), fósforo total (Ptotal), fosfatos solúveis (PO₄) e pH) foi submetida a uma análise multivariada, análise de componentes principais e análise de cluster. Para esta análise foi também utilizado o *software* STATISTICA ver. 6.0 (2001) (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE DO UNIVERSO DAS INDÚSTRIAS TRANSFORMADORAS DE BACALHAU EM PORTUGAL

A caracterização realizada focou-se no subsetor da salga, secagem e outras atividades de transformação de produtos da pesca e aquicultura (CAE 10204) nomeadamente os estabelecimentos que transformam bacalhau.

Existem 31 operadores económicos que laboram bacalhau dentro do subsetor da salga e secagem que empregam mais de 1700 pessoas num total de 35 estabelecimentos licenciados, situados predominantemente na região centro do país, sendo maioritariamente pequenas empresas. Quando comparamos este valor com o do ano de 2004 podemos observar um decréscimo no número de estabelecimentos industriais licenciados neste subsetor, passando de 44 unidades licenciadas para 35 em 2015 (Duarte, 2004).

Tipologia dos estabelecimentos industriais

Os estabelecimentos licenciados são classificados em função do grau de risco potencial inerente à sua exploração, para o homem e para o ambiente (Ministério da Economia e do Emprego, 2012). Todos os estabelecimentos licenciados para a salga e secagem do bacalhau pertencem ao tipo 2, ou seja, são abrangidos por pelo menos um dos enquadramentos jurídicos ou circunstâncias:

- a) Potência elétrica contratada igual ou superior a 99 kVA;
- b) Potência térmica superior a 12×10^6 kJ/h;
- c) Número de trabalhadores superior a 20;
- d) Necessidade de obtenção de licenças padronizadas em matéria de título de emissão de gases com efeito de estufa;
- e) Necessidade de obtenção de alvará ou parecer para operações de gestão de resíduos, nos termos do Decreto –Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, alterado pelo Decreto –Lei n.º 173/2008, de 26 de agosto, pela Lei n.º 64 -A/2008, de 31 de dezembro, e pelos Decretos -Leis n.ºs 183/2009, de 10 de agosto, e 73/2011, de 17 de junho (Ministério da Economia e do Emprego, 2012).

Número de estabelecimentos por região

Segundo o Regulamento (UE) n.º 868/2014 da Comissão de 8 de agosto de 2014 que altera os anexos do Regulamento (CE) n.º 1059/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo à instituição de uma Nomenclatura Comum das Unidades Territoriais Estatísticas (NUTS), Portugal está

dividido segundo a NUTS II em: Continente, Regiões Autónoma dos Açores e Regiões Autónoma da Madeira. O Continente encontra-se subdividido em: Norte, Centro, Área Metropolitana de Lisboa, Alentejo e Algarve (UE, 2014).

Os 35 estabelecimentos licenciados encontram-se distribuídos pelas seguintes regiões: Área Metropolitana de Lisboa, Centro, Norte e Região Autónoma da Madeira, sendo que nas restantes regiões não existem estabelecimentos licenciados que laboram neste subsector. Na Figura 8 encontra-se representado a dimensão do setor por região.

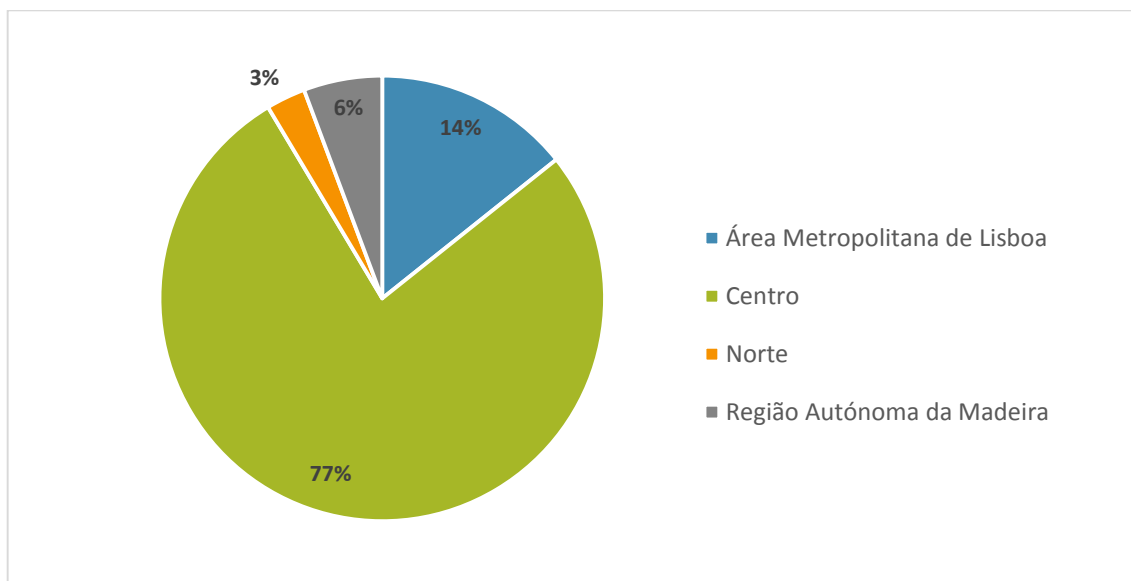


Figura 8: Estabelecimentos industriais de salga e secagem de bacalhau licenciados em Portugal até maio de 2015, por região (Nota: nas regiões do Algarve, Alentejo e Região Autónoma dos Açores não existem estabelecimentos licenciados que laboram neste subsector).

A região Centro é a região que contabiliza maior número de estabelecimentos licenciados, um total de 27 estabelecimentos licenciados para o processamento de bacalhau, o que representa 77% do total dos estabelecimentos licenciados, destes 19 encontram-se no concelho de Ílhavo. Estes valores não surpreendem uma vez que o concelho de Ílhavo é tradicionalmente conhecido por concentrar o maior conjunto de unidades de secagem de bacalhau do país. No ano de 2004 a região Centro representava 68% dos estabelecimentos licenciados para a transformação do bacalhau (Duarte, 2004).

À região Centro, segue-se a Área Metropolitana de Lisboa com 5 estabelecimentos licenciados (14%). Em relação ao ano de 2004, assistiu-se a uma diminuição considerável do número de estabelecimentos nesta região, uma vez que em 2004 esta a Área Metropolitana de Lisboa representava 32% de estabelecimentos licenciados o que corresponde a 14 estabelecimentos (Duarte, 2004).

A região Autónoma da Madeira (com 2 estabelecimentos licenciados) e a região Norte (com 1 estabelecimento licenciado) são as duas regiões com menor número de estabelecimentos licenciados para o processamento de bacalhau.

Número de trabalhadores por região

Até maio de 2015, o conjunto de empresas licenciadas para o processamento do bacalhau empregava diretamente 1757 pessoas o que corresponde a 26% do total de postos de trabalhos gerados pela indústria transformadora dos produtos da pesca e aquicultura (INE, 2015). Desde o início do século XXI até hoje assistiu-se a um aumento, mesmo que pequeno, do peso da indústria do bacalhau no total dos postos de trabalho gerados pela indústria transformadora dos produtos da pesca e aquicultura sendo que no início do século este subsector contribuía apenas com 20% dos postos de trabalho (Duarte, 2002).

Uma vez que a maioria da indústria se encontra na região centro do país é aqui que também se encontram 68% (Figura 9) dos postos de trabalho gerados pelas indústrias de processamento de bacalhau, segue-se a área metropolitana de Lisboa com 24%, sendo nesta região que se encontram as grandes empresas, depois com 5% dos postos de trabalho a região Norte e por fim a Região Autónoma da Madeira com apenas 3% dos postos de trabalho deste setor.

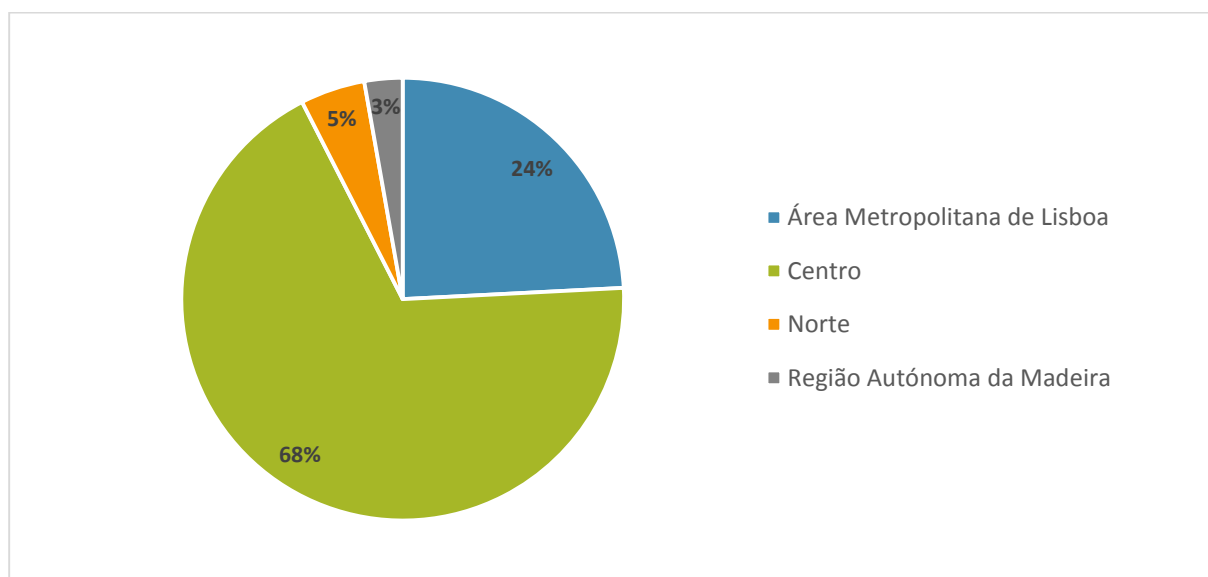


Figura 9: Distribuição dos trabalhadores na indústria do bacalhau por região

Número de estabelecimentos por dimensão da empresa

As empresas podem ser classificadas em micro, pequenas, médias empresas e grandes empresas. É importante definir cada um destes conceitos para uma melhor perceção da análise seguinte. Uma microempresa é uma empresa que emprega menos de 10 pessoas e cujo volume de negócios anual ou balanço total anual não excede 2 milhões de euros. Pequena empresa é uma empresa que emprega menos de 50 pessoas e cujo volume de negócios anual ou balanço total anual não excede 10 milhões de euros. Empresas médias são empresas que empregam menos de 250 pessoas e cujo volume de negócios anual não excede 50 milhões de euros ou cujo balanço total anual não excede 43 milhões de euros. As grandes empresas são todas as outras que não se englobam em nenhuma das categorias acima referidas (CE, 2003).

Como se pode observar pela Figura 10, 65% das empresas são classificadas como pequenas empresas, estes 65% correspondem a um total de 585 postos de trabalho, seguidas das médias empresas que representam 16%, ao que se seguem as microempresas que representam 13% e por fim com 6% as grandes empresas que representam 750 postos de trabalho.

O presente trabalho considerou apenas o número de trabalhadores para levar a cabo esta classificação.

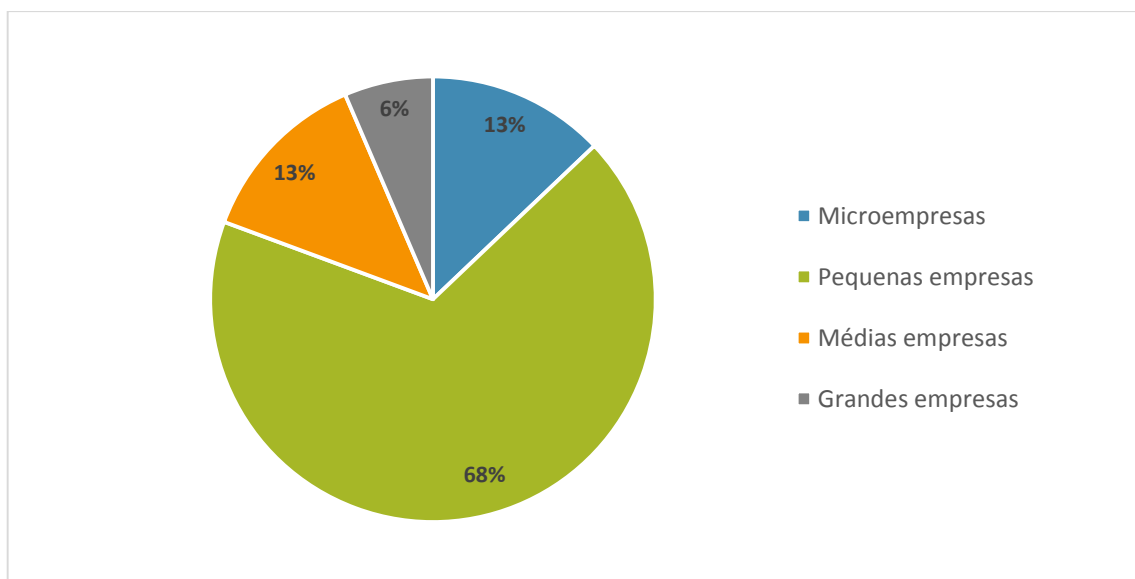


Figura 10: Número de operadores económicos que laboram bacalhau por tipo de empresa

4.2 ANÁLISE DAS ENTRADAS DE BACALHAU SALGADO EM PORTUGAL

Apesar de entre 1936 e 1940 Portugal ter chegado a dispor de 66 navios na pesca do bacalhau, em 2015 esta frota é constituída apenas por 10 navios de arrastão, que pescam nas águas da Terra Nova, da Noruega e de Svalbard, sendo que estes não se dedicam exclusivamente à pesca do bacalhau (Fileira do Pescado, 2013, Brix, 2015). Com esta diminuição considerável da frota bacalhoeira Portuguesa é necessário recorrer ao mercado externo para abastecer as indústrias e o mercado.

As entradas de bacalhau dão-se não só através de trocas intra-comunitárias, bem como importações através de trocas extra-comunitárias (Países EFTA e países terceiros). Na Figura 11 estão representados a cinzento-escuro os países exportadores de bacalhau para Portugal. As trocas intra-comunitárias de bacalhau são asseguradas pelos seguintes países: Alemanha, Andorra, Chipre, Dinamarca, Espanha, Estónia, Finlândia, França, Irlanda, Itália, Países Baixos, Polónia, Reino Unido, Roménia e Suécia. No que diz respeito às trocas extra-comunitárias estas são asseguradas pelo Brasil, Canadá, China, Estados Unidos, Islândia, Noruega, Rússia e *Saint Pierre e Milquelon*.

É importante ter em conta que, no que respeita às transações comerciais, nem sempre o país de origem dos produtos coincide com o país que o vende a Portugal (INE, 2015).

Note-se que esta caracterização das entradas de bacalhau tem apenas em conta o bacalhau que entra no mercado nacional já com algum processamento, nomeadamente peixe salgado. Uma vez que este estudo tem como objetivo iniciar o programa de monitorização da adição de polifosfatos em peixe de salga húmida são estas as importações que mais interessam.



Figura 11: Principais fornecedores de bacalhau salgado a Portugal

4.2.1 Entradas globais de bacalhau salgado

De 2011 a 2013 verificou-se um aumento na importação total dos três tipos de apresentação (filetes de bacalhau, bacalhau seco e bacalhau salgado verde) sendo que se importou 54905, 55370 e 64466 toneladas em cada ano respetivamente, verificando-se um decréscimo apenas em 2014 para um total de 57996 toneladas, como podemos observar na Figura 12.



Figura 12: Entradas globais de produtos de bacalhau por ano.

As entradas, por tipo de apresentação, em toneladas, estão representadas na Figura 13.

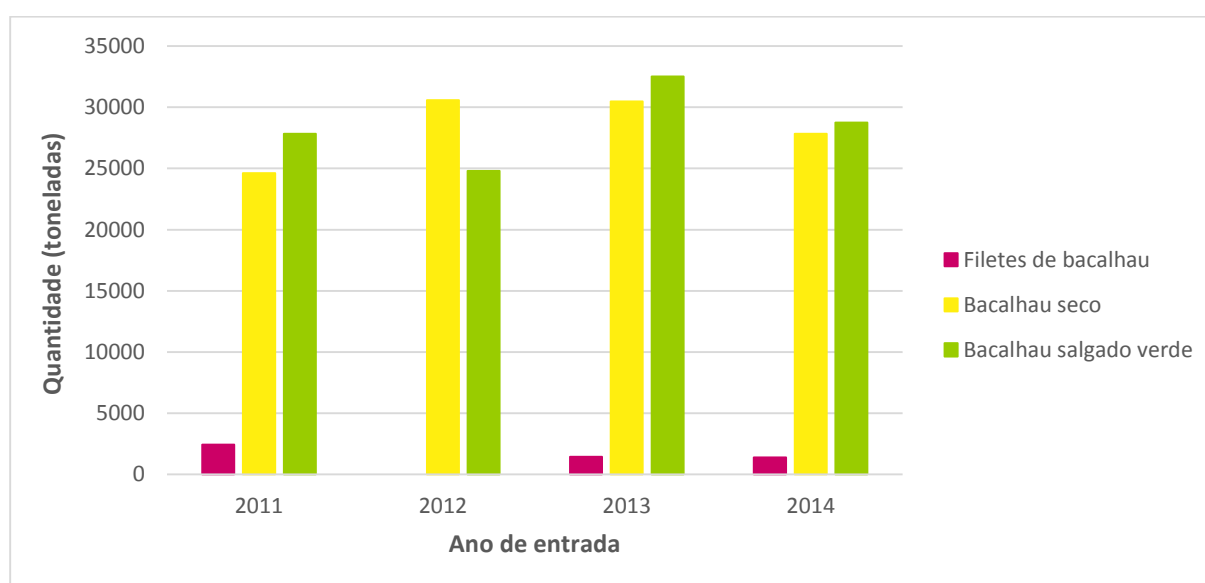


Figura 13: Entradas de filetes de bacalhau, bacalhau seco e bacalhau salgado verde no período compreendido entre 2011 e 2014.

No período em estudo entrou em Portugal maioritariamente bacalhau salgado verde com exceção para o ano de 2012 em que se verificou uma maior entrada de bacalhau seco (o que representa 55,0% do total de entradas nesse ano). O facto de em 2012 se ter verificado um aumento nas entradas de bacalhau seco em detrimento do bacalhau salgado verde pode ser justificado por uma quebra na produção nacional de bacalhau seco, logo uma quebra nas entradas de matéria-prima (bacalhau salgado verde) e consequentemente um aumento nas entradas de bacalhau seco. No que se refere às entradas de filetes de bacalhau estas são em média 21 vezes inferiores quer às entradas de bacalhau seco, quer às entradas de bacalhau salgado verde.

Observando as médias de entrada de cada tipo de apresentação de bacalhau no período em estudo (Figura 14) podemos notar que o bacalhau salgado verde e o seco apresentam um semelhante peso nas entradas (48,9% e 48,8%, respetivamente). Sendo por sua vez, os filetes de bacalhau a

apresentação de bacalhau que representa menor peso (2,3%), com uma média de entradas no período em estudo de 1328 toneladas.

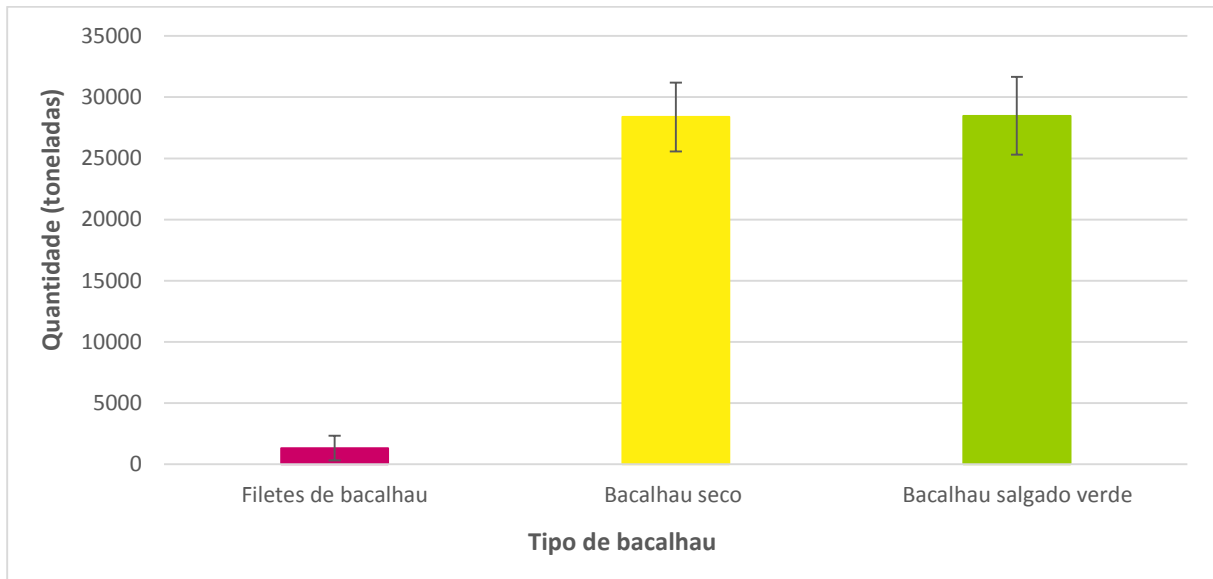


Figura 14: Quantidade média de entradas de filetes de bacalhau, bacalhau seco e bacalhau salgado verde entre 2011 e 2014. As barras verticais representam o desvio padrão.

Como referido anteriormente as entradas de bacalhau em Portugal dão-se não só através das trocas intra-comunitárias como através de trocas extra-comunitárias, estas últimas podem ainda ser subdivididos em países que fazem parte da EFTA (*European Free Trade Association*) dos quais fazem parte a Islândia, o Liechtenstein, a Noruega e a Suíça e países terceiros que são todos os outros países que não fazem parte nem da União Europeia nem da EFTA.

Na Figura 15 estão representadas as entradas médias de bacalhau por tipo de apresentação e grupo económico, pode-se observar que ao longo dos quatro anos a maior quantidade de bacalhau (independentemente da apresentação) provem de trocas intra-comunitárias seguidas das importações feitas através de países terceiros e só por último de trocas com países pertencentes à EFTA (especificamente a Noruega e a Islândia).

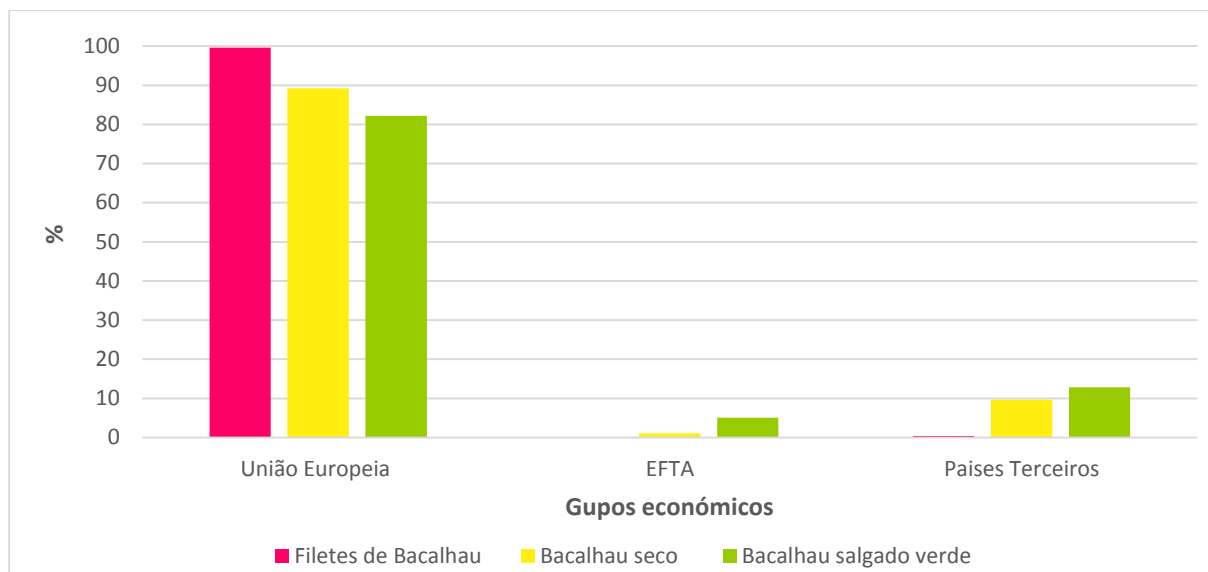


Figura 15: Entradas médias de bacalhau por grupo económico entre 2011 e 2014.

A União Europeia representa 99,6% das trocas comerciais no que diz respeito aos filetes de bacalhau, sendo que os países que exportam este produto para Portugal são por ordem decrescente de quantidade exportada a Suécia, Espanha, Dinamarca, Estónia, Reino Unido e Países Baixos, e os restantes 0,4% provêm de trocas com países terceiros, nomeadamente os Estados Unidos da América e a China. No que diz respeito ao bacalhau seco, as exportações, deste tipo de apresentação de bacalhau, para Portugal são também asseguradas maioritariamente pela União Europeia (89,3%) seguida dos países terceiros (9,6%) e por último os países pertencentes a EFTA com 1,1%. O cenário para o bacalhau salgado verde é muito semelhante ao do bacalhau seco, a União Europeia representa em média 82,2% das trocas, seguida dos países terceiros com um peso de 12,8% e por fim os países pertencentes a EFTA que representam 5,0% das importações de bacalhau salgado verde.

4.2.2 Entradas de bacalhau salgado verde

As entradas de bacalhau salgado verde servem de um modo geral como matéria-prima para abastecer a indústria. Na Figura 16 encontra-se representada a quantidade média de entradas de bacalhau salgado verde em Portugal no período de 2011 a 2014.

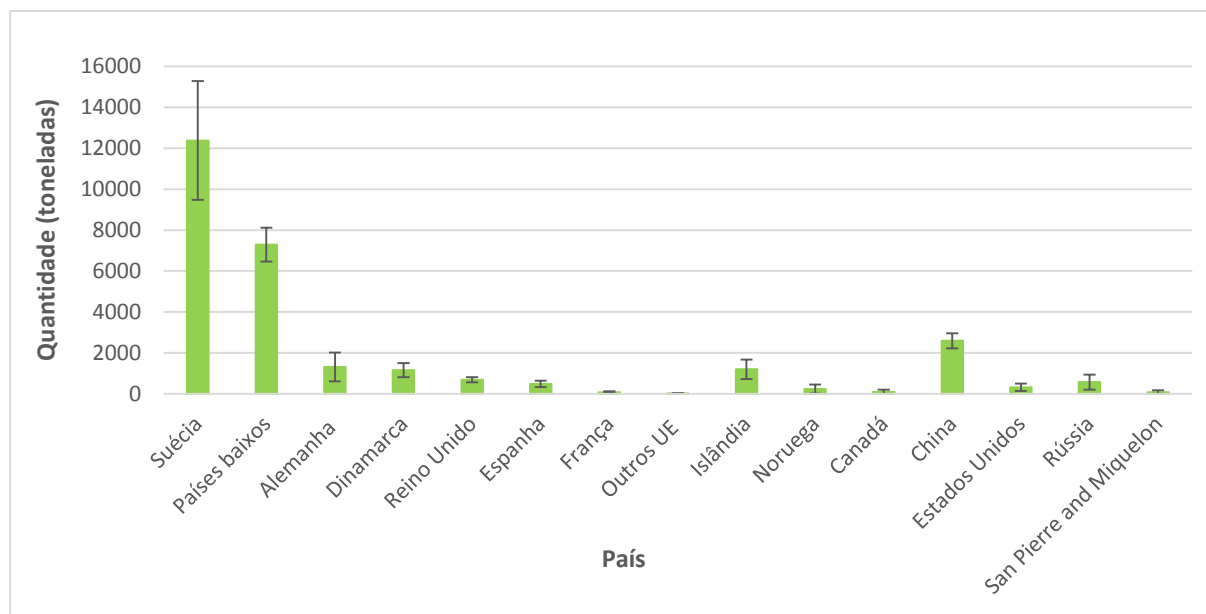


Figura 16: Média da quantidade de entradas de bacalhau salgado verde em Portugal no período de 2011 a 2014. As barras verticais representam o desvio padrão. Legenda: Outros UE – representam outros países pertencentes à União Europeia.

O maior fornecedor deste produto entre 2011 e 2014 foi a Suécia com uma média de entradas de 12379 toneladas. Entre 2011 e 2014 as entradas de bacalhau salgado verde provenientes da Suécia sofreram consideráveis variações. O ano em que as entradas da Suécia foram superiores foi o ano de 2013 com 15380 toneladas importadas sendo que o ano em que se verificou menor número de entradas foi o ano de 2012 onde entraram apenas 8792 toneladas de bacalhau salgado verde.

O facto de a Suécia ocupar a primeira posição dos países exportadores de bacalhau salgado verde, é uma situação meramente estatística, uma vez que este país serve de entrada para a livre circulação de produtos noruegueses. Esta realidade traduz-se também nas baixas entradas observadas da Noruega. Pela análise da Figura 16 podemos ver que a Noruega contribui em média com 233 toneladas para as entradas de bacalhau salgado verde o que corresponde a 0,82% das entradas médias do período em estudo. Esta constatação pode ser confirmada por um artigo da Noruega (Conselho Norueguês de Pesca) no qual afirma que Portugal importou em 2012 cerca de 17000 toneladas de bacalhau salgado verde da Noruega e cerca de 9000 toneladas da Islândia (Nordahl, 2013). Valores que não se enquadram nos valores obtidos pelas estatísticas nacionais presentes neste trabalho e que reforça mais uma vez que o país de proveniência não é o mesmo que pesca e/ou processa o produto.

Segue-se à Suécia, os Países Baixos com uma média de entradas de 7295 toneladas o que corresponde a 25,6% do total médio importado entre 2011 e 2014. Ao longo do período em estudo não houve variações consideráveis dos valores de entradas sendo que o ano de 2013 foi o ano em que se verificaram maiores entradas deste produto (8531 toneladas) e o ano em que se verificaram menores entradas foi 2011 com 6746 toneladas. Um pouco a semelhança do que acontece com a Suécia, os Países Baixos revelam uma elevada importância no “*ranking*” dos principais países fornecedores de bacalhau salgado verde a Portugal. A este facto não é alheio o designado “Efeito de Roterdão”, dado que neste porto entram na União Europeia uma parte significativa dos bens importados dos Países Terceiros, entrando a partir daí em livre circulação no território europeu (procedimentos de desalfandegamento), passando por isso a considerar-se os Países Baixos como o país de proveniência das subseqüentes transações com os restantes parceiros da União Europeia (INE, 2015).

Outros países com menor relevo nas entradas de bacalhau salgado verde em Portugal são a China, a Islândia, a Alemanha e a Dinamarca que têm um peso de 9,1%, 4,2%, 4,6% e 4,0%, respetivamente. Note-se que a Islândia, como referido no artigo da Noruega (Nordahl, 2013), exportou para Portugal cerca de 9000 toneladas de bacalhau salgado verde. No entanto, efetivamente como país de proveniência só foram registadas 1042 toneladas no ano em questão, um número quase nove vezes inferior, o que leva a pensar que também os produtos pescados e/ou transformados na Islândia entram em livre circulação em outro Estado-Membro da União Europeia.

Em suma, apesar da Suécia e dos Países Baixos serem os maiores fornecedores de bacalhau salgado verde, estes dados parecem ser meramente estatísticos e resultado de acordos aduaneiros que possibilitam a entrada em livre circulação na União Europeia de produtos que tenham a sua origem em países não pertencentes à Comunidade Europeia, como é o caso concreto da Noruega e Islândia.

4.2.3 Entradas de bacalhau seco

Na Figura 17 podem-se observar as médias das entradas de bacalhau seco no período decorrente entre 2011 e 2014.

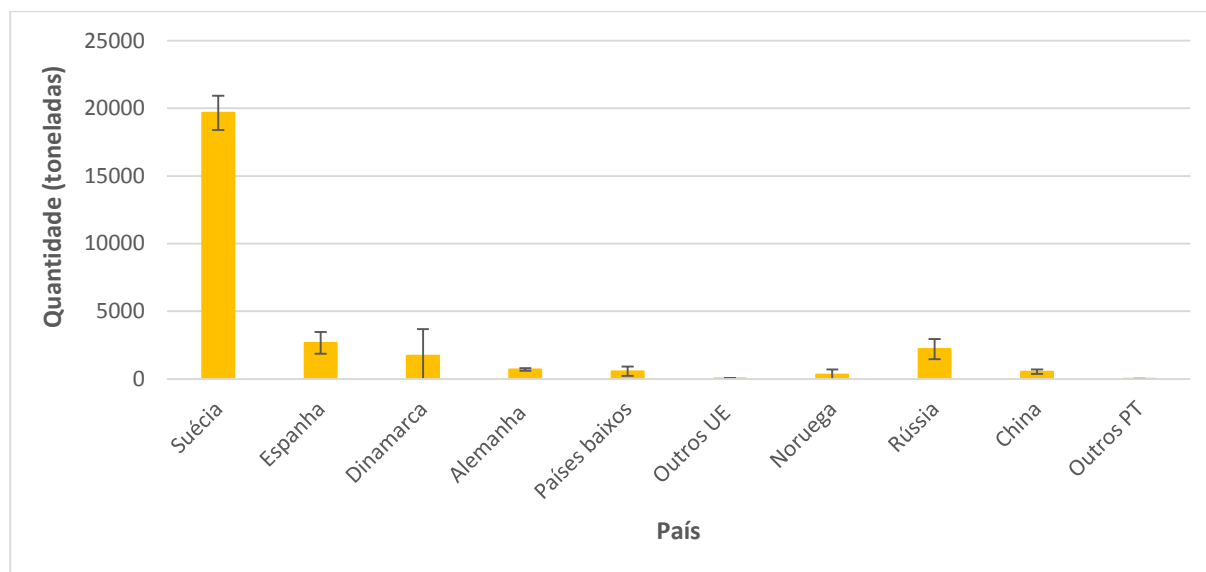


Figura 17: Quantidade média de entradas de bacalhau seco em Portugal no período entre 2011 e 2014. As barras verticais representam o desvio padrão. Legenda: Outros UE – representam outros países pertencentes à União Europeia, Outros PT - representam outros países pertencentes a Países Terceiros.

O valor médio das entradas de bacalhau seco entre 2011 e 2014 foi de 28379 toneladas. O país que lidera as exportações deste produto para Portugal é mais uma vez a Suécia que exportou em média no período em análise 19673 toneladas, o que corresponde a um peso de 69,3% no total da média de bacalhau seco importado por Portugal. Segue-se a Espanha com uma média de 2664 toneladas exportadas (9,4%). Logo a seguir à Espanha encontram-se a Rússia e a Dinamarca com uma média de 7,8% e 6,0%, respetivamente, de entradas de bacalhau seco. Com menor relevância surgem a Alemanha (2,5%), os Países Baixos (2,0%), a China (1,9%) e a Noruega (1,1%). Outros países como a Andorra, o Chipre, a França, a Irlanda, a Itália, a Polónia, o Reino Unido, o Brasil e os Estados Unidos da América que no seu conjunto contribuem com pouco mais de 0,1%.

Apesar de a Suécia ocupar a primeira posição dos países fornecedores de bacalhau seco, esta situação é meramente estatística, na medida em que o despacho aduaneiro de entrada na comunidade europeia de bacalhau seco norueguês com destino a Portugal é feito na Suécia (PortugalFoods, 2012). Este facto é também confirmado pelo Delegado da Noruega em Portugal quando afirma que chegam a Portugal 30000 toneladas de produto já seco e salgado, sendo que deste valor 27000 toneladas chegam diretamente da Noruega e 3000 toneladas são enviadas para Espanha para terminar o processamento e depois são enviadas para Portugal (Nordahl, 2013). Estes valores apresentados pela Noruega levantam outra questão, os dados obtidos não se aproximam dos valores reais do total

importado, pois em 2012, segundo os dados em estudo, entraram no total 30578 toneladas o que significaria que todo o bacalhau importado teria de ser Norueguês. Ainda através de uma comunicação pessoal com o consulado Norueguês em Portugal este afirma que em 2014 foram fornecidas a Portugal 27012 toneladas de bacalhau salgado seco, valor muito superior ao verificado através dos dados em estudo que é de apenas 857 toneladas.

Em suma, a Suécia é o principal fornecedor de bacalhau seco a Portugal. Porém, à semelhança do que acontece com o bacalhau salgado verde, este é apenas o reflexo de um dado estatístico resultado de acordos de desalfandegamento. Na realidade a grande maioria do bacalhau seco tem como países de origem a Noruega e a Islândia (país pertencente a EFTA).

4.3 RASTREIO DA UTILIZAÇÃO E CONTROLO DE POLIFOSFATOS NA INDÚSTRIA

Dos trinta e um questionários enviados aos operadores que desenvolvem a sua atividade como industrial do bacalhau foram obtidas quinze respostas, o que corresponde a 48% dos inquiridos.

Uma vez que o bacalhau português é produzido por secagem complementar do peixe de salga húmida, a utilização de polifosfatos pode influenciar negativamente este processo, já que dificulta a secagem. Para além disto, esta utilização poderia impedir que se desenvolvessem a cor, o sabor e a textura habituais do bacalhau. O peixe salgado tratado com fosfatos não seria, desta forma, apreciado pelos produtores de bacalhau tradicional.

Questionaram-se estes operadores sobre o tipo de controlo implementado para monitorizar à ausência do aditivo em estudo, sendo que esta monitorização pode ser feita de diversas formas, tais como, o estabelecimento de acordos com os fornecedores de bacalhau salgado verde, o controlo analítico em laboratório, a disponibilização de informação nos documentos comerciais que acompanham o produto ou na rotulagem e ainda a observação do comportamento do peixe ao longo do processamento.

A Figura 18 reflete o resultado global do questionário, uma vez que este tinha como principal foco obter informação sobre o tipo de controlo realizado pela indústria bem como se este controlo já teria detetado a presença deste aditivo nos produtos adquiridos através das entradas de bacalhau das mais variadas proveniências. Note-se que cada operador pode ter mais que um tipo de controlo para a deteção de polifosfatos.

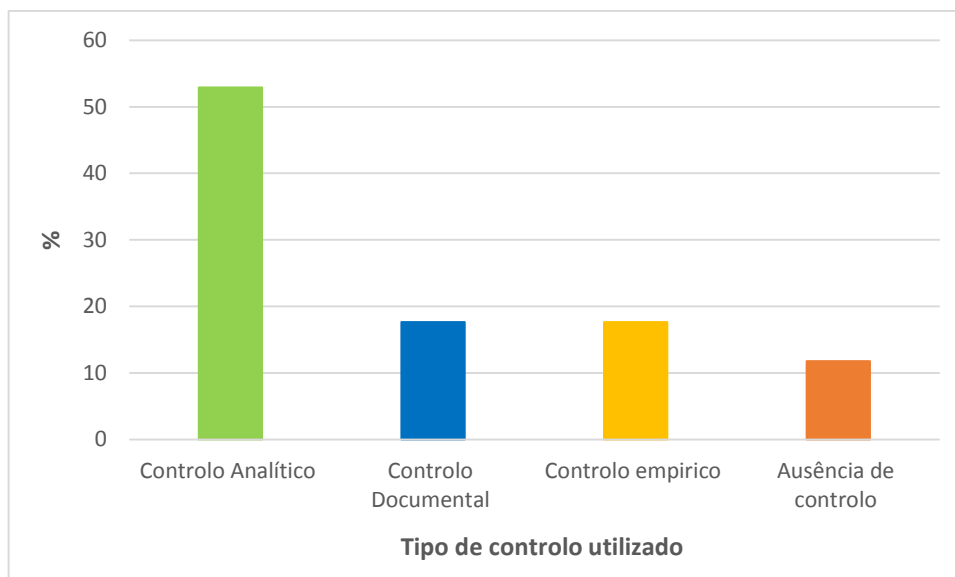


Figura 18: Tipo de controlo utilizado pela indústria bacalhoeira para detetar a presença de polifosfatos no bacalhau proveniente de variadas origens.

Verificou-se que dos quinze inquiridos que responderam ao questionário 53% realizam controlo analítico em laboratórios externos para averiguar a presença de polifosfatos em bacalhau salgado verde (matéria-prima). Sendo que este controlo tem vindo a ser realizado de forma esporádica por três destes operadores.

18% dos inquiridos menciona que o seu controlo é feito de forma documental. Este controlo engloba a verificação de referências explícitas à adição de polifosfatos na rotulagem e/ou nos documentos comerciais que acompanham o produto, a avaliação e seleção de fornecedores e declarações dos fornecedores em como se comprometem a não colocar polifosfatos.

O controlo empírico, ou seja, o controlo através da observação do comportamento do peixe ao longo do processamento é realizado por 18% dos inquiridos, este controlo é feito pela observação dos tempos de secagem e demolha, ou seja, no caso de o aditivo estar presente o tempo de secagem e demolha são maiores. Por fim, 12% admitiu não ter qualquer tipo de controlo em relação a este parâmetro.

Dos operadores que realizam controlo através de análises laboratoriais apenas dois já verificaram a presença de polifosfatos. Das quinze respostas obtidas, quatro operadores afirmam já ter tido indícios da presença de polifosfatos no produto seja pelo comportamento no que se refere ao tempo de secagem e ao comportamento durante a confeção.

Pelas respostas obtidas podemos concluir que dos quinze operadores que responderam ao questionário mais de metade opta por fazer controlo analítico. Este controlo analítico pode ser realizado, por espectrofotometria, cromatografia iónica ou cromatografia em camada fina.

Pelo acordado em memorando os operadores de empresas do setor alimentar norueguesas e islandesas que produzem peixe salgado verde e produtos de bacalhau devem dar informação clara a Portugal de que nos produtos não foram adicionados fosfatos como aditivos alimentares. Tal informação deve constar dos documentos comerciais que acompanham os produtos exportados. A Comissão Europeia afirma também que para além dos requisitos de rotulagem para peixe salgado tratado previstos pela legislação, os alimentos devem conter a informação «tratado com fosfatos» próximo da sua designação comercial.

Quando confrontados sobre a indicação da não utilização de polifosfatos nos documentos comerciais que acompanham os produtos exportados, 60% dos inquiridos afirma que o bacalhau importado não contém qualquer informação sobre a utilização ou não de polifosfatos durante o processamento de bacalhau salgado verde e 40% afirma que há informação clara da não utilização deste aditivo. Os operadores que afirmam haver referência à adição ou não de polifosfatos indicam

ainda a existência de declarações assinadas com a garantia da não utilização dos mesmos ou até mesmo cláusulas nos contratos celebrados por ambas as partes interessadas.

Os memorandos de entendimento entre Portugal e a Noruega e também a Islândia prevê a disponibilização de uma lista de operadores de empresas do setor alimentar que produzem bacalhau sem adição de fosfatos como aditivos alimentares no processamento de bacalhau salgado. Segundo o consulado norueguês em Portugal a lista de operadores de empresas do setor alimentar que produzem bacalhau sem adição de fosfatos como aditivos alimentares pode ser consultada no *site* da Noruega (*Norwegian Seafood Council*) no endereço [http://en.seafood.no/Trade-resources/Exporter-registry/\(market\)/52055/\(product\)/51506/](http://en.seafood.no/Trade-resources/Exporter-registry/(market)/52055/(product)/51506/). No que diz respeito à lista islandesa, esta foi enviada à AIB e só se encontra disponível para a indústria.

Muitas limitações surgem quando se utilizam questionários para fazer pesquisas científicas. Os resultados obtidos com este questionário refletem 48% dos industriais, desconhecendo-se a realidade dos restantes 52%. Tratava-se de um questionário curto e de respostas abertas o que dificulta a harmonização dos resultados, porém permite obter informações mais específicas de cada inquirido. Proporciona resultados em parte subjetivos.

4.4 CARATERIZAÇÃO DE BACALHAU TRANSFORMADO

4.4.1 pH

O pH médio das amostras de bacalhau congelado (*G. morhua*), salgado verde (*G. morhua*), salgado semi-seco (*G. morhua*), salgado seco (*G. morhua*, *G. macrocephalus* e *T. chalcogramma*) e bacalhau demolhado ultracongelado (*G. morhua*) está representado na Tabela 7. O pH médio das amostras varia dependendo do tipo de bcalhau. Os valores para este parâmetro variaram entre 5,9 e $6,7 \pm 0,0$ sendo que o valor inferior diz respeito a amostras de bacalhau salgado seco da espécie *G. macrocephalus* e o valor superior a bacalhau congelado (*G. morhua*).

Tabela 7: Valor médio de pH para amostras de bacalhau congelado (*G. morhua*), salgado verde (*G. morhua*), salgado semi-seco (*G. morhua*), salgado seco (*G. morhua*, *G. macrocephalus* e *T. chalcogramma*) e bacalhau demolhado ultracongelado (*G. morhua*).

Estado físico e espécie	pH
Congelado (<i>G. morhua</i>)	$6,7 \pm 0,0$
Salgado verde (<i>G. morhua</i>)	$6,0 \pm 0,1$
Salgado semi-seco (<i>G. morhua</i>)	6,2
Salgado seco (<i>G. morhua</i>)	$6,0 \pm 0,1$
Salgado seco (<i>G. macrocephalus</i>)	5,9
Salgado seco (<i>T. chalcogramma</i>)	6,1
Demolhado ultracongelado (<i>G. morhua</i>)	6,4

O valor de pH do bacalhau congelado (*G. morhua*) foi semelhante aos valores apresentados por outros autores (Thorarinsdottir *et al.*, 2001, 2004, Erikson *et al.*, 2004, Bjørkevoll *et al.*, 2014) para bacalhau congelado sem a adição de polifosfatos.

O bacalhau salgado verde (*G. morhua*) apresentou um valor de pH de $6,0 \pm 0,1$, este valor encontra-se próximo do encontrado por Thorarinsdottir *et al.* (2001) que obteve para bacalhau salgado verde sem a adição de polifosfatos um valor de 6,2, sendo que também Bjørkevoll *et al.* (2014) obteve valores semelhantes (os valores no estudo em questão variaram entre 6,1 e 6,3 para o mesmo tipo de produto).

O valor de pH para o bacalhau demolhado ultracongelado (*G. morhua*) foi de 6,4. Os valores obtidos por Erikson *et al.* (2004) aproximam-se do valor obtido neste estudo, sendo que este autor obteve um valor de pH de $6,3 \pm 0,2$. No entanto, Thorarinsdottir *et al.* (2001) apresentou um valor superior para o bacalhau após hidratação (pH = 6,7).

Vários autores como Thorarinsdottir *et al.* (2001) e Schröder (2010) afirmam que o valor de pH no músculo do bacalhau diminui durante o processo de salga e aumenta após o processo de demolha. As diferenças no valor de pH observadas nos diferentes estados físicos (que correspondem a diferentes

níveis de processamento) podem estar associadas segundo Thorarinsdottir *et al.* (2001) às diferentes conformações de proteína.

Thorarinsdottir *et al.* (2004) e Johnsen *et al.* (2009) afirmam que a adição de polifosfatos no bacalhau aumenta o pH deste produto. Alguns autores referem também que os polifosfatos têm efeito tampão (Johnsen *et al.*, 2009), no entanto, este diminui quando aumentam o número de cadeias de polifosfatos (Kim *et al.*, 2009). O pH é um parâmetro importante quando pensamos na capacidade de retenção de água do alimento uma vez que este afeta a conformação das proteínas (Johnsen *et al.*, 2009). Embora de uma forma geral todos os valores de pH obtidos neste estudo se encontrem dentro dos valores referenciados para o bacalhau sem adição de polifosfatos na literatura disponível, este parâmetro poderia ser utilizado como indicador da suspeita do uso destes aditivos, sendo que é uma análise fácil e rápida e pouco dispendiosa.

4.4.2 Teor de humidade

Os teores de humidade obtidos para cada espécie de bacalhau e consoante o seu estado físico encontram-se na Figura 19.

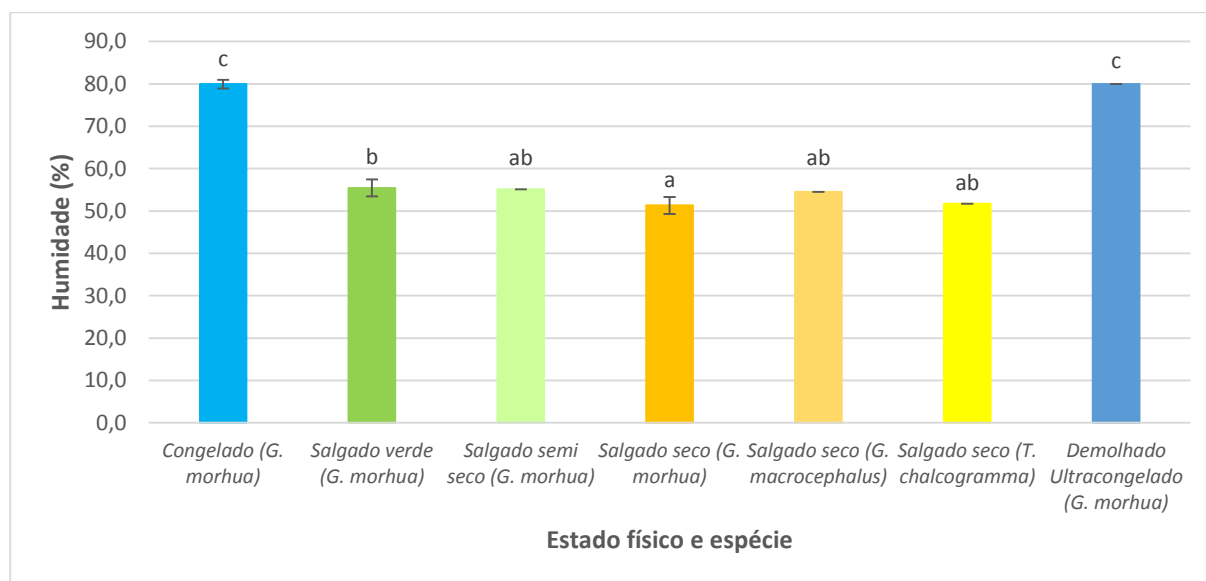


Figura 19: Valor médio de humidade para amostras de bacalhau congelado (*G. morhua*), salgado verde (*G. morhua*), salgado semi-seco (*G. morhua*), salgado seco (*G. morhua*, *G. macrocephalus* e *T. chalcogramma*) e bacalhau demolidado ultracongelado (*G. morhua*). As barras verticais representam o desvio padrão. Letras diferentes indicam resultados significativamente diferentes ($p < 0,05$).

O músculo do bacalhau (sem processamento) é maioritariamente composto por água, por esta razão é expectável obterem-se valores elevados de humidade no bacalhau congelado (*G. morhua*). De facto, o valor observado foi de $79,9 \pm 0,6\%$ e este valor é comparável ao obtido por outros autores (Thorarinsdottir *et al.*, 2001, 2002, Erikson *et al.*, 2004, Bjørkevoll *et al.*, 2014) em que o valor é de

aproximadamente 81%. O bacalhau demolhado ultracongelado (*G. morhua*), apresentou um teor de humidade muito próximo do obtido no bacalhau congelado. Este valor é inferior aos encontrados na literatura. Thorarinsdottir *et al.*, (2002), Erikson *et al.* (2004) e Nguyen *et al.*, (2013) referenciam teores de humidade para o bacalhau (*G. morhua*) hidratado de $84,1 \pm 0,7\%$, $83,8 \pm 1,1\%$ e $85,1 \pm 1,1\%$, respetivamente. Esta diferença pode estar associada ao facto de antes da demolha o bacalhau ter passado por um processo de secagem, o que não aconteceu nos estudos dos autores referidos anteriormente.

Todas as formas de bacalhau salgado apresentam um teor de humidade significativamente diferente do bacalhau congelado e do bacalhau demolhado ultracongelado.

O bacalhau salgado verde (*G. morhua*) apresentou $55,4 \pm 1,8\%$ de humidade, sendo que este valor está de acordo com o legislado no Decreto de Lei n.º 25/2005 de 28 de janeiro que define para o bacalhau salgado verde um teor de humidade superior a 51% e inferior ou igual a 58%. No entanto, o valor obtido no presente estudo é inferior ao referenciado por Thorarinsdottir *et al.* (2002, 2010) e Nguyen *et al.* (2013).

No que diz respeito ao bacalhau salgado semi seco (*G. morhua*) o teor de humidade obtido foi $55,1 \pm 0,1\%$, valor que segundo o Decreto de Lei n.º 25/2005 de 28 de janeiro deveria estar entre 47% e 51%. Os valores obtidos para este parâmetro para o bacalhau salgado seco encontram-se entre $51,3 \pm 2,4\%$ (*G. morhua*) e $54,5 \pm 0,3\%$ (*G. macrocephalus*), sendo que não há diferenças significativas no teor de humidade do bacalhau salgado seco das diferentes espécies ($p < 0,05$). Também no caso do bacalhau salgado seco os valores são superiores aos estabelecidos na legislação, em que o teor de humidade deveria ser igual ou inferiores a 47%.

No entanto, o Decreto de Lei n.º 25/2005 de 28 de janeiro alterado pelo Decreto de Lei n.º 4/2006 de 3 de janeiro indica que no produto desfiado ou migas pelo facto de na amostra não existirem pele ou espinhas, é admissível o desvio, para mais, de até 10% inclusive, no teor de humidade. Note-se que na preparação de todas as amostras deste estudo foi apenas utilizado o músculo do peixe excluindo-se a pele e as espinhas. Tendo este aspeto em conta os valores encontram-se dentro dos limites legais. Deve realçar-se também que o bacalhau foi recolhido diretamente na indústria com o objetivo de detetar a adição de polifosfatos, e por isso o processamento poderá não ter sido terminado.

Pelo descrito, e uma vez que o teor de humidade é um parâmetro considerado na legislação nacional, é de referir que os valores em estudo estão de acordo com o esperado. Valores superiores aos encontrados podem levar à suspeita da adição de polifosfatos uma vez que a adição destes ao

bacalhau aumenta a capacidade de retenção de água (Chang e Regenstein, 1997, Thorarinsdottir *et al.*, 2001).

4.4.3 Teor de proteína

Lauritzsen (2004) mencionou que a proteína e a água representam aproximadamente 99% do músculo do bacalhau. Neste estudo o teor de proteína encontra-se entre $20,6 \pm 0,2\%$ para o bacalhau demolido ultracongelado e $26,8 \pm 2,2\%$ para o bacalhau salgado seco da espécie *G. morhua*. A Figura 20 reflete os valores médios de proteína obtidos nas amostras de bacalhau em estudo. Pela análise dos resultados observou-se que os teores de proteína para o bacalhau congelado (*G. morhua*) e bacalhau demolido ultracongelado (*G. morhua*) são significativamente diferentes do bacalhau salgado seco (*G. morhua*), não havendo diferenças significativas para os restantes tipos de bacalhau.

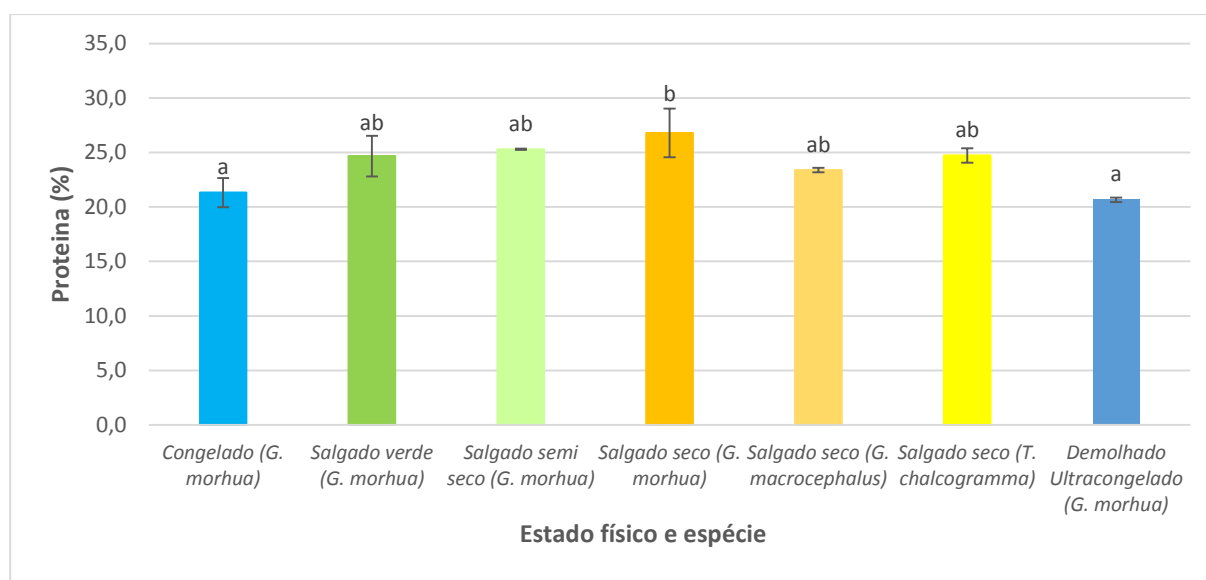


Figura 20: Teor médio de proteína no músculo das espécies *G. morhua*, *G. macrocephalus* e *T. chalcogramma* com diferentes estados físicos (congelado, salgado verde, salgado semi-seco, salgado seco, demolido ultracongelado). As barras verticais representam o desvio padrão. Letras diferentes indicam resultados significativamente diferentes ($p < 0,05$).

O teor de proteína no bacalhau congelado foi de $21,3 \pm 1,3\%$, sendo que este valor é superior ao determinado por Thorarinsdottir *et al.* (2004) ($17,9\%$) e também ao de Oliveira (2013) que relatou valores do teor de proteína no bacalhau sem processamento de $17,2 \pm 1,1\%$. Também para o bacalhau salgado verde, que contém um teor de proteína de $24,7 \pm 1,9\%$, os valores obtidos são superiores aos descritos na literatura ($21,9 \pm 0,5\%$) (Thorarinsdottir *et al.*, 2002).

No que diz respeito ao bacalhau salgado seco, o valor de proteína mais elevado foi observado nas amostras de bacalhau salgado seco da espécie *G. morhua* ($n=5$) como um teor médio de $26,8 \pm 2,2\%$. Nas restantes espécies salgadas secas os valores obtidos foram de $23,4 \pm 0,2\%$ para a espécie *G. macrocephalus* e de $24,7 \pm 0,7\%$ para a espécie *T. chalcogramma*. A variação nos valores das amostras

salgadas seca pode ser explicada tanto pela variabilidade entre indivíduos como entre espécies que têm alimentação diferentes (Cohen *et al.*, 1990). No entanto esta variação não é significativa ($p < 0,05$).

O teor de proteína no bacalhau demolido ultracongelado foi de $20,6 \pm 0,2\%$. Este valor é inferior ao valor obtido por Gonçalves (2011) para bacalhau demolido ($22,4\%$), contudo, é superior ao encontrado no estudo de Viegas (2013) que para a mesma espécie foi de 18% .

Note-se que ao somar os teores de proteína e humidade obtiveram-se valores superiores a 100% para o bacalhau congelado (*G. morhua*) e para o bacalhau demolido ultracongelado (*G. morhua*) o que poderá estar relacionado com a técnica utilizada para a determinação da proteína. A técnica baseia-se no método de Dumas, que consiste em medir o azoto presente na amostra, sendo que esse valor é convertido em teor de proteína pelo fator de conversão 6,25, mas nem todo o azoto presente na amostra é de origem proteica. Para além disso, a quantidade de amostra analisada (200 mg) é muito pequena, o que no caso de não ser suficientemente homogénea, pode não ser representativa.

4.4.4 Teor de fosfatos

O teor de fosfatos, expresso em g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ de amostra, foi determinado por dois métodos diferentes: o método espectrofotométrico e o método cromatográfico (Figura 21). Os valores de fósforo total obtidos variam entre $1,4 \pm 0,1\text{ g de } \text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ de amostra para o bacalhau demolido ultracongelado (*G. morhua*) e $4,5 \pm 0,0\text{ g de } \text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ de amostra para o bacalhau congelado (*G. morhua*) enquanto os valores de fosfatos solúveis variam entre $0,6 \pm 0,1\text{ g de } \text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ de amostra para o bacalhau demolido ultracongelado (*G. morhua*) e $2,4 \pm 0,4\text{ g de } \text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ de amostra para o bacalhau congelado (*G. morhua*).

Os resultados obtidos pelo método espectrofotométrico (fósforo total) são superiores aos valores obtidos através do método cromatográfico (fosfatos solúveis). Nguyen *et al.* (2012) também verificou que os valores dos fosfatos determinados por cromatografia iónica eram inferiores aos valores obtidos através de quantificação do fósforo total (método espectrofotométrico). Os autores desse estudo justificaram esta diferença pelo facto de o método cromatográfico identificar e quantificar os fosfatos solúveis, enquanto o método espectrofotométrico determina o fósforo total presente no alimento, resultado da combustão de todas as espécies de fosfatos em ortofosfatos, incluindo os fosfatos naturais presentes no músculo e os fosfatos adicionados.

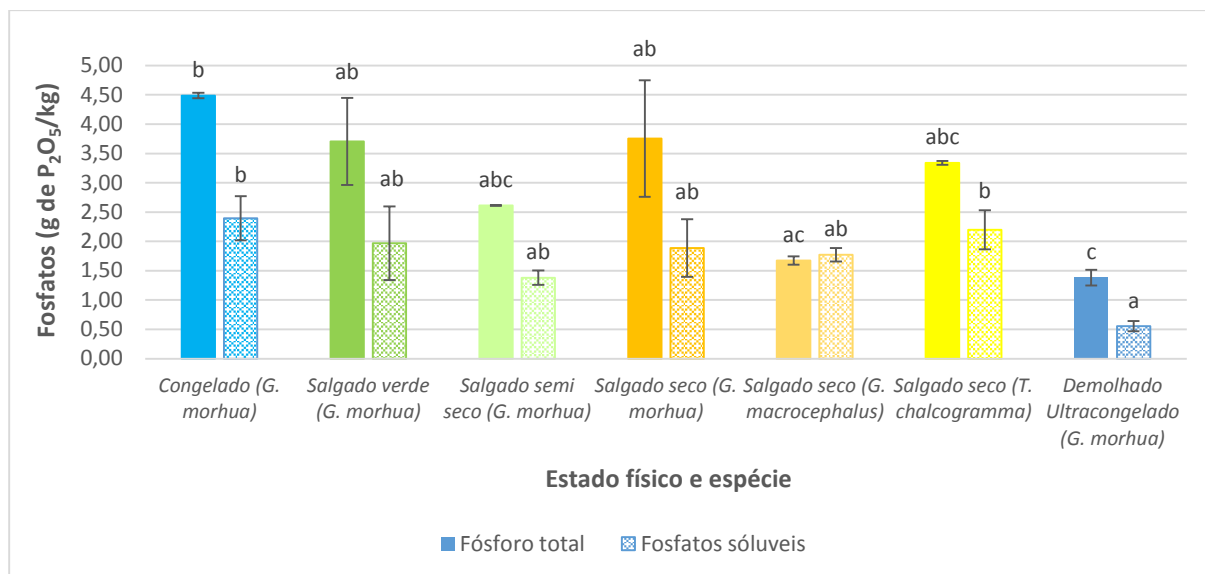


Figura 21: Teor médio de fosfatos determinados por espectrofotometria e cromatografia, expressos em g de P₂O₅/kg de amostra, no músculo das espécies *G. morhua*, *G. macrocephalus* e *T. chalcogramma* com diferentes estados físicos (congelado, salgado verde, salgado semi-seco, salgado seco, demolhado ultracongelado). As barras verticais representam o desvio padrão. Letras diferentes indicam resultados significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Para o bacalhau congelado, o valor médio obtido por espectrofotometria foi de $4,5 \pm 0,0$ g de P₂O₅/kg de amostra, sendo que este valor está próximo do obtido por Thorarinsdottir *et al.* (2001) antes do processo de salga o bacalhau continha $4,41 \pm 0,42$ g de P₂O₅/kg de amostra, determinado pelo método espectrofotométrico. O valor obtido pelo método cromatográfico foi $2,4 \pm 0,4$ g de P₂O₅/kg de amostra, sendo que este valor é muito inferior ao obtido pelo primeiro método.

O bacalhau salgado verde apresentou valores de $3,7 \pm 0,7$ g de P₂O₅/kg de amostra e de $2,0 \pm 0,6$ g de P₂O₅/kg de amostra determinado pelos métodos espectrofotométrico e cromatográfico, respetivamente. Thorarinsdottir *et al.* (2001), observou que após a salga, determinando os fosfatos por espectrofotometria, o teor de fósforo natural no bacalhau foi de $3,33 \pm 0,86$ g de P₂O₅/kg de amostra.

De acordo com Thorarinsdottir *et al.* (2001) após a reidratação o bacalhau tem uma concentração de fosfatos naturais de $0,99 \pm 0,24$ g de P₂O₅/kg de amostra (determinado pelo método espectrofotométrico). Este valor é inferior ao valor obtido neste estudo utilizando o mesmo método, $1,4 \pm 0,1$ g de P₂O₅/kg de amostra, porém é bastante próximo do obtido pelo método cromatográfico ($0,9 \pm 0,1$ g de P₂O₅/kg de amostra). Segundo Nguyen *et al.* (2012) a maior parte dos fosfatos adicionados e parte dos fosfatos naturais são removidos durante a reidratação, facto que explica o baixo valor encontrado para o bacalhau demolhado ultracongelado.

Os resultados deste estudo, obtidos por espectrofotometria, para as diferentes amostras de bacalhau (congelado (*G. morhua*), salgado verde (*G. morhua*) e bacalhau demolhado ultracongelado (*G. morhua*)), e por comparação com os valores publicados noutros trabalhos (Thorarinsdottir *et al.*,

2001; Schröder, 2010, Nguyen *et al.*, 2012), indicam que não há suspeita da adição de polifosfatos. No entanto, não foram encontrados estudos que revelem os valores naturais de fosfatos no bacalhau salgado semi-seco e seco, porém como estes valores são relativamente baixos e como o pH e o teor de humidade se encontram dentro dos valores considerados normais, pode considerar-se que não existem suspeitas da adição de polifosfatos.

Nos resultados obtidos por cromatografia, só foram detetados ortofosfatos (PO_4), o que indica que mesmo que existissem outras espécies como difosfatos e trifosfatos estes teriam sido degradados.

Assim, pode-se concluir que os resultados obtidos nas trinta e nove amostras colhidas indicam não haver suspeitas da adição de polifosfatos, sendo que se pode considerar que os níveis naturais (determinados por espectrofotometria) se encontram entre $1,4 \pm 0,1$ g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ para o bacalhau demolido ultracongelado e $4,5 \pm 0,1$ g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ para o bacalhau congelado (sem processamento). Valores acima deste indicam possivelmente a adição de polifosfatos.

Várias técnicas rápidas baseadas nas propriedades dos fosfatos podem ser utilizadas de forma a suspeitar da adição de polifosfatos no bacalhau nomeadamente o pH e o teor de humidade. Estas suspeitas podem ser posteriormente confirmadas através de métodos espectrofotométrico e cromatográficos. Atualmente o método oficial para a determinação de fosfatos nos produtos de pesca e aquicultura é o método espectrofotométrico no entanto o método cromatográfico, nomeadamente a cromatografia iónica tem vindo a ser estudada de forma a vir a substituir o método atual, uma vez que este para além de ser mais rápido permite identificar e quantificar as diferentes espécies de fosfatos (Nguyen *et al.*, 2012).

4.4.5 Análise multivariada dos resultados

Os resultados do presente estudo referentes a bacalhau congelado (*G. morhua*), a bacalhau salgado verde (*G. morhua*), bacalhau salgado semi-seco (*G. morhua*), bacalhau salgado seco (*G. morhua*), bacalhau salgado seco (*G. macrocephalus*), espécie afim de bacalhau salgado seco (*T. chalcogramma*) e bacalhau demolido ultracongelado (*G. morhua*), foram submetidos a análise multivariada (análise em componentes principais e análise de cluster), no sentido de perceber se as amostras formam ou não grupos homogéneos.

A análise em componentes principais permite verificar que o plano definido pelas duas primeiras componentes principais explica 83,6% da variabilidade total dos resultados (Figura 22). A primeira componente principal que explica 53,91% da variabilidade total, está correlacionada positivamente com os valores de pH e humidade (Hum) e negativamente com os valores de proteína

(Prot). A segunda componente principal explica 29,69% da variabilidade total, está correlacionada negativamente com os valores de fósforo total (PTotal) e fosfatos solúveis (PO_4).

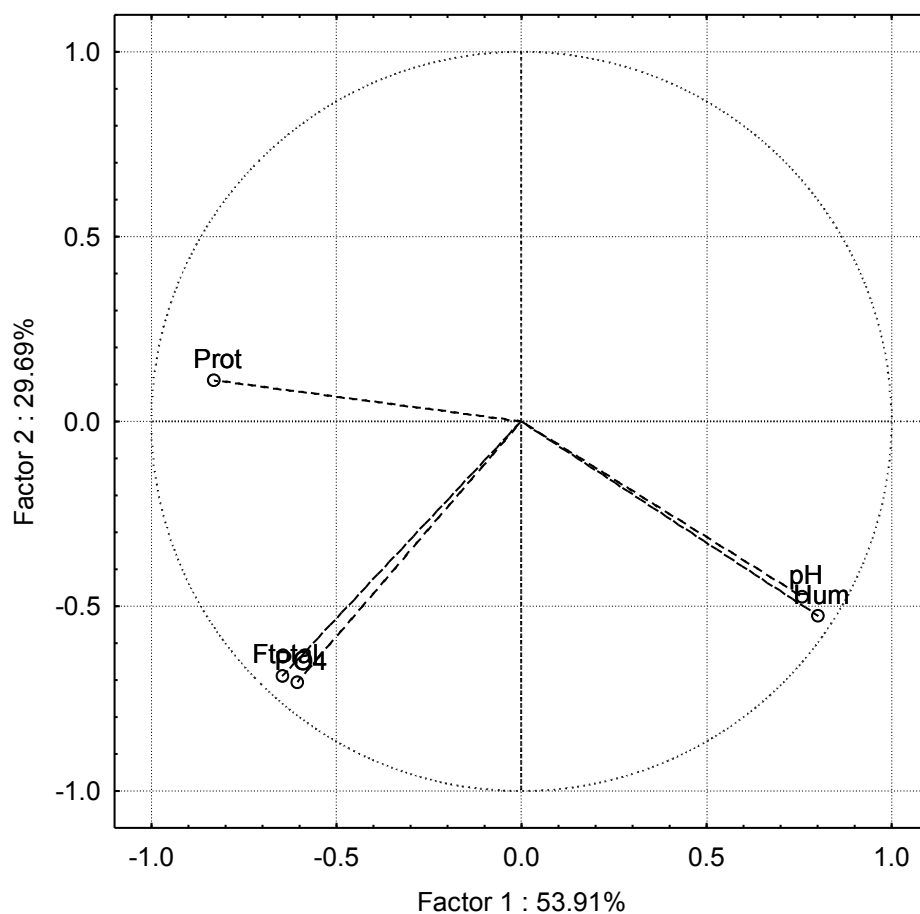


Figura 22: Projeção dos parâmetros analisados no plano definido pelas duas primeiras componentes principais.

Legenda: Hum – teor de humidade; Prot – teor de proteína; PTotal – teor de fósforo total; PO_4 – teor de fosfatos solúveis e pH.

A projeção dos indivíduos no plano definido pelas duas primeiras componentes principais bem como os grupos homogêneos definidos pela análise de cluster (Anexo IV) encontram-se representados na Figura 23. Pode observar-se que a uma distância euclidiana de 8 formam-se dois clusters distintos. O primeiro cluster é formado pelas amostras de bacalhau congelado e demolhado ultracongelado, sendo que as amostras de bacalhau salgado verde e salgado semi-seco e seco constituem o segundo cluster. A uma distância euclidiana de 5, formam-se para o primeiro cluster referenciado anteriormente dois novos cluster homogêneos, destes novos clusters o primeiro isola o bacalhau demolhado ultracongelado e o segundo isola as amostras de bacalhau congelado. O segundo cluster encontrado a uma distância euclidiana de 8 divide-se agora a uma distância euclidiana de 5 em dois clusters homogêneos.

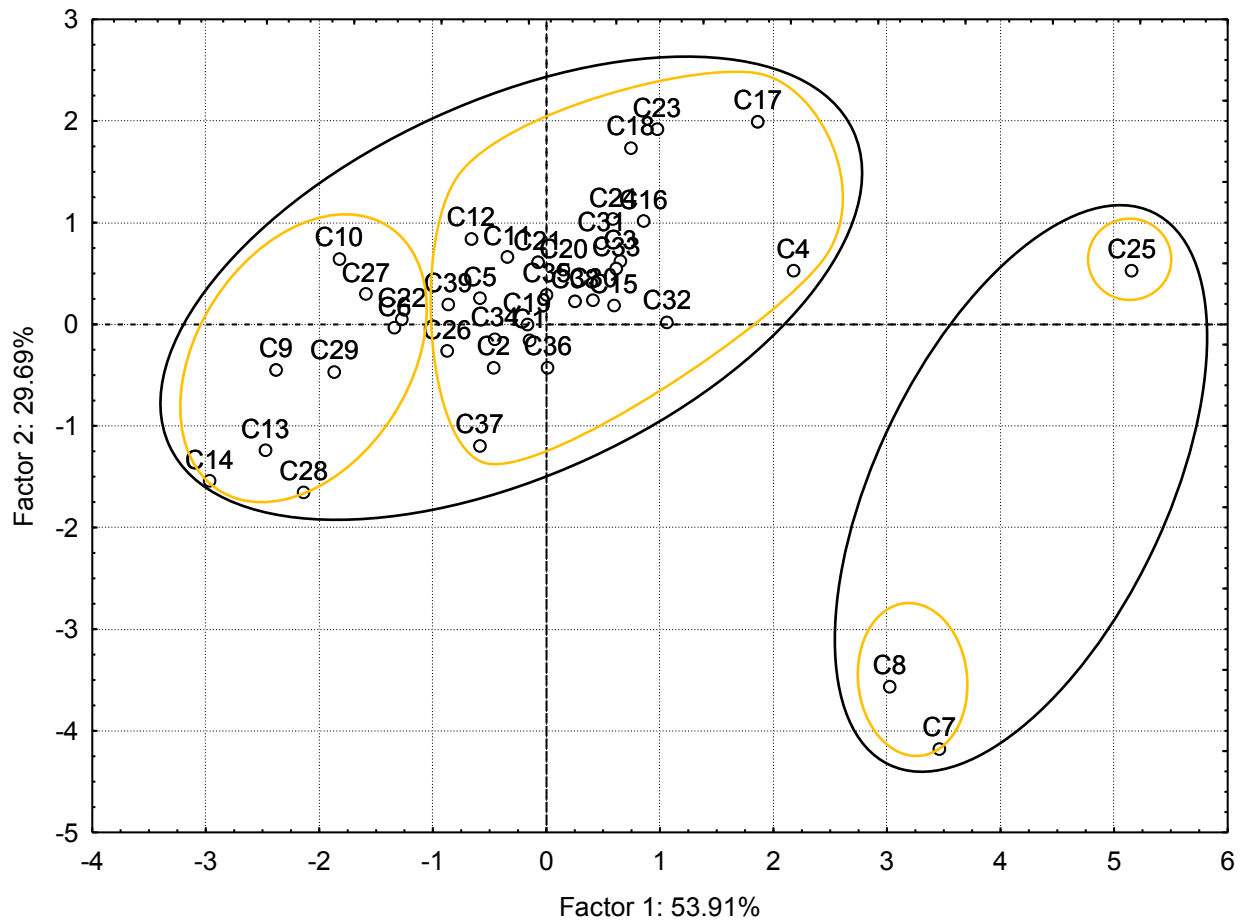


Figura 23: Projeção das amostras analisadas no plano definido pelas duas primeiras componentes principais, com grupos homogêneos assinalados (a preto encontram-se os clusters formados a uma distância euclidiana de 8 e a cor de laranja os clusters formados a uma distância euclidiana de 5).

Legenda: C1; C2; C3; C4; C11; C12; C13; C14; C15; C17; C20; C21; C22; C24; C26; C27; C28; C29; C30; C31; C32; C33; C34; C35; C36; C37; C38 e C39 representam as amostras de bacalhau salgado verde da espécie *G. morhua*; C5; C6; C9; C10 e C23 representam as amostras de bacalhau salgado seco da espécie *G. morhua*; C18 representa a amostra de bacalhau salgado seco da espécie *G. macrocephalus*; C19 representa a amostra da espécie afim de bacalhau salgado seco da espécie *T. Chalcogramma*; C7 e C8 representam as amostras de bacalhau congelado da espécie *G. morhua*; C25 representa a amostra de bacalhau demolido ultracongelado da espécie *G. morhua* e C16 representa a amostra de bacalhau salgado semi-seco da espécie *G. morhua*.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta dissertação que tinha como principal objetivo realizar uma primeira abordagem à utilização de polifosfatos no processamento de bacalhau, permitiu retirar as seguintes conclusões:

Até maio de 2015, existiam em Portugal 31 operadores económicos que laboram bacalhau dentro do subsetor da salga e secagem que empregam 1757 trabalhadores num total de 35 estabelecimentos licenciados situados predominantemente na região centro do país, sendo maioritariamente pequenas empresas. Todos os estabelecimentos licenciados foram classificados como sendo do tipo 2 no que diz respeito ao grau de risco potencial inerente à sua exploração, para o homem e para o ambiente.

No que diz respeito às entradas de bacalhau salgado em Portugal entre 2011 e 2014 verificou-se que estas ocorrem através de trocas intracomunitárias bem como através de trocas extracomunitárias. A Suécia surge como o maior fornecedor de bacalhau salgado verde para Portugal, predominantemente utilizado como matéria-prima para a indústria. Também no que diz respeito ao bacalhau seco a Suécia é o seu principal fornecedor. Contudo a análise aprofundada desta informação permitiu concluir que o bacalhau provem efetivamente da Noruega e da Islândia (países pertencentes à EFTA) onde o bacalhau é realmente pescado e transformado.

Responderam ao inquérito 15 industriais, o que corresponde a 48% dos inquiridos. Dado que o setor do bacalhau abarca maioritariamente pequenas empresas, muitas vezes pouco recetivas na partilha de experiências, esta % de respostas é de ter em linha de conta. Assim, das quinze indústrias que responderam ao inquérito 53% realizam controlo analítico do teor de polifosfatos no bacalhau, mesmo que esta análise não seja realizada de forma regular. Pode observar-se que ainda não é clara a existência de informação da ausência de polifosfatos por parte das empresas fornecedoras de bacalhau a Portugal. No entanto, a Noruega e a Islândia honrando os memorandos assinados com Portugal disponibilizaram as listas dos seus operadores que se comprometeram a não colocar polifosfatos no bacalhau que tem como destino Portugal.

O rastreio efetuado permitiu concluir que nas amostras analisadas não houve suspeitas da adição de polifosfatos, sendo que os valores determinados por espectrofotometria se encontram entre $1,4 \pm 0,1$ g de P_2O_5 /kg para o bacalhau demolhado ultracongelado e $4,5 \pm 0,1$ g de P_2O_5 /kg para o bacalhau congelado (sem processamento), valores estes dentro dos níveis naturais para as respetivas espécies.

Pelo exposto, o presente trabalho indicia que não são utilizados polifosfatos no bacalhau processado no nosso país. Dada a relevância da questão, dado que o processo tecnológico do bacalhau consumido em Portugal inclui processos de cura e secagem não compatíveis com a adição de polifosfatos, será importante a realização e a continuação de trabalhos neste âmbito.

É necessário conhecer os valores reais das quantidades de bacalhau que entram em Portugal e a sua origem, o que poderia ser feito contactando as embaixadas dos países que pescam transformam bacalhau, ou até mesmo os países de proveniência a fim de averiguar qual a origem do bacalhau que é exportado pelo país em questão, ou ainda através de informações precisas provenientes da indústria. Só com os dados reais será possível estabelecer um plano de amostragem de forma a colher amostras representativas.

Pode ainda ser importante no contexto do plano de monitorização caracterizar o mercado grossista que importa bacalhau salgado seco de outros países, de modo a proceder a um controlo completo da presença destes aditivos.

Quanto aos métodos utilizados para determinar a existência de polifosfatos, é necessário efetuar mais estudos a fim de se estabelecerem os níveis naturais de fosfatos presentes no bacalhau salgado seco uma vez que não foram encontrados estudos que os apresentassem, e ainda fazer mais testes, com bacalhau com adição de fosfatos, utilizando tanto o método espectrofotométrico como o método cromatográfico, para aferir se é possível substituir a espectrofotometria pela cromatografia iónica e posteriormente validar o método.

6. REFERÊNCIAS

- Andres, A., Rodríguez-Barona, S., Barat, J. M. e Fito, P. (2002). Note: Mass Transfer Kinetics During Cod Salting Operation. *Food Science and Technology International*, 8(5): p. 309-314.
- Andres, A., Rodríguez-Barona, S., Barat, J. M. e Fito, P. (2005). Salted cod manufacturing: influence of salting procedure on process yield and product characteristics. *Journal of Food Engineering*, 69(4): p. 467-471.
- Antoine, F. R., Marshall, M. R., Sims, C. A., O'Keefe, S. F. e Wei, C. I. (2000). Phosphate Pretreatment on Smoke Adsorption of Cold Smoked Mullet (*Mugil cephalus*). *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 9(2): p.69-81.
- Bacalhau Dias (2015). Processo de transformação. Disponível em: <http://bacalhaudias.pt/processo-de-transformacao/> Acesso em: 05/03/2015.
- Barat, J. M., Gallart-Jornet, L., Andrés, A., Akse, L., Carlehög, M. e Skjerdal, O. T. (2006). Influence of cod freshness on the salting, drying and desalting stages. *Journal of Food Engineering*, 73(1): p. 9-19.
- Barat, J. M., Rodríguez-Barona, S., Castelló, M., Andrés, A. e Fito, P. (2004). Cod desalting process as affected by water management. *Journal of Food Engineering*, 61(3): p. 353-357.
- Bjørkevoll, I., Barnung, T., Kvangarsnes, K., Tobiassen, T., Gundersen, B., Akse, L. e Reboredo, R. G. (2012). Phosphate treatment of light and heavy salted cod products. Norway. p. 1-81.
- Bjørkevoll, I., Reboredo, R.G. e Fossen, I. (2014). Methods for phosphate addition in heavy salted cod (*Gadus morhua* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 58: p.502-510.
- Bjørn, N. (2011). Value chain analysis: dried and salted cod from Norway to Portugal. Norway.
- Brás, A. e Costa, R. (2010). Influence of brine salting prior to pickle salting in the manufacturing of various salted-dried fish species. *Journal of Food Engineering*, 100(3): p. 490-495.
- Brix, P. (2015). OS ÚLTIMOS HERÓIS Código postal A2053N. Matéria-Prima edições.
- Camilo, M.L. (2007). Segurança alimentar avança na presidência portuguesa - Pacote legislativo composto por quatro propostas de Regulamento. Segurança e Qualidade Alimentar. Lisboa: Infofluxos – Edição e Comunicação, Lda. nº5, novembro de 2007, p. 16 -17.
- CE (2003). Recomendação da Comissão de 6 de Maio de 2003 relativa à definição de micro, pequenas e médias empresas. *Jornal Oficial da União Europeia*.
- CE (2008a). Regulamento (CE) n.º 1331/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008 que estabelece um procedimento de autorização comum aplicável a

aditivos alimentares, enzimas alimentares e aromas alimentares. Jornal Oficial da União Europeia.

CE (2008b). Regulamento (CE) n.º 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de Dezembro de 2008 relativo a aditivos alimentares. Jornal Oficial da União Europeia. L 354 de 31.12.2008, p. 16.

CE (2013). Regulamento (CE) n.º 509/2006 do Conselho relativo às especialidades tradicionais garantidas dos produtos agrícolas e dos géneros alimentícios «Bacalhau de Cura Tradicional Portuguesa». N.º CE: PT-TSG-0007-0064, Jornal Oficial da União Europeia.

Chang, C.C. e regenstein, J.M. (1997). Water Uptake, Protein Solubility, and Protein Changes of Cod Mince Stored on Ice as Affected by Polyphosphates. *Journal of Food Science*, 62 (2): p. 305-309.

Chen, K. Y. (1999). Study of polyphosphate metabolism in intact cells by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: Schröder, H. C. e. Müller, W. E. G. *Molecular and Subcellular Biology. Inorganic Polyphosphates*. Springer Berlin Heidelberg, p. 253-273.

Cohen, D., Inada, T., Iwamoto, T. e Scialabba, N. (1990). *Gadiform* fishes of the world (Order *Gadiformes*). FAO species catalogue, 10: p. 41-48.

COSEWIC (2010). COSEWIC assessment and status report on the Atlantic Cod *Gadus morhua* in Canada. Committee on the Status of Endangered Wildlife in Canada. Disponível em: http://www.sararegistry.gc.ca/virtual_sara/files/cosewic/sr_Atlantic%20Cod_0810_e.pdf

Cui, H., Cai, F. e Xua, Q. (2000). Determination of tripolyphosphate in frozen cod and scallop adductor by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 884: p. 89–92.

Dafflon, O., Scheurer, L., Gobet, H. e Bosset, J.O. (2003). Polyphosphate determination in seafood and processed cheese using high-performance anion exchange chromatography after phosphatase inhibition using microwave heat shock. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 94: p. 127-135.

Dias, J. F., Filipe, J. C., Guia, F., Menezes, R. e Guerreiro, V. (2001). A saga do “fiel amigo”: as indústrias portuguesas do bacalhau. *Global Economics and Management*.

Dias, S. M. P. (2013). Processo de Cura Amarela do Bacalhau: Dinâmica de Populações Microbianas, Indicadores Químicos e Descritores Sensoriais. Doutorado Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa.

Duarte, F. C. (2002). A indústria do bacalhau no início do século XXI. *Tecnipeixe* 7.

- Duarte, F. C. (2004). A Indústria Transformadora dos Produtos da Pesca em Portugal. Entre a tradição e o futuro XXII Semana das Pescas dos Açores Faial GeoINova.
- Dušek, M., Kvasnička, F., Lukášková, L. e Krátká, J. (2003). Isotachophoretic determination of added phosphate in meat products. *Meat Science*, 65: p. 765-769.
- EFSA (2009). Scientific Statement of the Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food on data requirements for the evaluation of food additives applications following a request from the European Commission. *The EFSA Journal*, 1188: p. 1-7.
- EFSA (2013). Assessment of one published review on health risks associated with phosphate additives in food. *EFSA Journal*, 11: p. 1-27.
- Erikson, U., Veliyulin, E., Singstad, T. E., e Aursand, M. (2004). Salting and desalting of fresh and frozen-thawed cod (*Gadus morhua*) fillets: a comparative study using ^{23}Na NMR, ^{23}Na MRI, low-field ^1H NMR and physicochemical analytical methods. *Journal of Food Science*, 69(3): p. 107-114.
- Esaiassen, M., Nilsen, H., Joensen, S., Skjerdal, T., Carlehög, M., Eilertsen, G., Gundersen, B. e Elvevoll, E. (2004). Effects of catching methods on quality changes during storage of cod (*Gadus morhua*). *LWT - Food Science and Technology*, 37(6): p. 643-648.
- FAO (2010a). *Gadus morhua* (Linnaeus, 1758). Cultured Aquatic Species Information Programme Disponível em: http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/Gadus_morhua/en#tcBioFea. Acesso em: 07/04/2015.
- FAO (2010b). *Gadus morhua* (Linnaeus, 1758). Species Fact Sheets. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/species/2218/en>. Acesso em: 07/04/2015.
- FAO (2010c). *Gadus macrocephalus* (Tilesius, 1810). Species Fact Sheets. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/species/3011/en>. Acesso em: 07/04/2015.
- FAO (2010d). *Gadus ogac* (Richardson, 1836). Species Fact Sheets. Disponível em: <http://www.fao.org/fishery/species/2219/en>. Acesso em: 07/04/2015.
- FDA (2015). Select Committee on GRAS Substances (SCOGS) Opinion: Phosphates. Disponível em: <http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/gras/scogs/ucm260884.htm> Acesso em: 20/04/2015.
- Fileira do Pescado (2013). Indústria de bacalhau ainda tem peso em Portugal. Disponível em: <http://www.fileiradopescado.com/noticias/127-industria-de-bacalhau-ainda-tem-peso-em-portugal.html>. Acesso em: 29/06/2015.

- Fritz, J.S. e Gjerde, D.T. (2009). Ion Chromatography (Fourth Completely Revised and Enlarged Edition). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & KGoA Weinheim, p. 385.
- Garrido, Á. (2011). A epopeia do bacalhau / The codfish epic. Lisboa: CTT.
- Gibson, D.M. e Murray, C.K. (1973). Polyphosphates and fish: some chemical studies. International Journal of Food Science and Technology, 8(2): p. 197-204.
- Gonçalves, A. e Ribeiro, J. (2008). Do phosphates improve the seafood quality? Reality and legislation. Pan-American Journal of Aquatic Sciences, 3: p. 237-247.
- Gonçalves, S. (2011). Bacalhau salgado seco: influência da demolha e do tratamento culinário na sua qualidade. Dissertação de Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.
- Gutierrez, O. M., Luzuriaga-McPherson, A., Lin, Y., Gilbert, L.C., Há, S.W. e Beck G. R., (2015). Impact of phosphorus-based food additives on bone and mineral metabolism. Journal of Clinical Endocrinol Metabolism. p.1-9.
- Haagensen, K. (2011). Trender i Salt/klippfisk markedet. Trusler og trender. Presentation at Marine Samhandlingsarena, 18-10-2011. Rica Parken, Alesund.
- Heitkemper, D.T., Kaine, L. A., Jackson, D.S. e Wolnik. K. A. (1993). Determination of tripolyphosphate and related hydrolysis products in processed shrimp, as published in the Conference Proceedings from the Annual Conference Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas (August 29 - September 1, 1993, Williamsburg, Virginia, U.S.A.). p. 92-101.
- INE (2014). Empresas em Portugal 2013. Lisboa.
- INE (2015). Estatísticas da Pesca 2014. Lisboa: p.81-96.
- Integrated Taxonomic Information System (2015a). *Gadus morhua* (Linnaeus, 1758). Disponível em: http://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search_topic=TSN&search_value=164712. Acesso em: 08/04/2015.
- Integrated Taxonomic Information System (2015b). *Gadus ogac* (Richardson, 1836). Disponível em: http://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search_topic=TSN&search_value=164717. Acesso em: 08/04/2015.
- Integrated Taxonomic Information System (2015c). *Gadus macrocephalus* (Tilesius, 1810). Disponível em:

http://www.itis.gov/servlet/SingleRpt/SingleRpt?search_topic=TSN&search_value=164711.

Acesso em: 08/04/2015.

IPQ (2010). NP 4495 Produtos de pesca e de aquicultura: determinação do teor total de fósforo pelo método espectrofotométrico. Lisboa.

Jastrzębska, A. (2006). Determination of sodium tripolyphosphate in meat samples by capillary zone electrophoresis with on-line isotachophoretic sample pre-treatment. *Talanta*, 69: p. 1018-1024.

Jastrzębska, A. (2009). Modifications of spectrophotometric methods for total phosphorus determination in meat samples. *Chemical Papers*, 63(1): p. 47-54.

Jastrzębska, A. (2011). Capillary isotachophoresis as rapid method for determination of orthophosphates, pyrophosphates, tripolyphosphates and nitrites in food samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24: p. 1049-1056.

Jastrzębska, A. e Szlyk, E. (2009). "Application of ^{31}P NMR for added polyphosphate determination in pork meat." *Chemical Papers*, 63(4).

Jastrzębska, A., Hol, A. e Szlyk, E. (2008). Simultaneous and rapid determination of added phosphorus (V) compounds in meat samples by capillary isotachophoresis. *LWT-Food Science and Technology*, 41: p. 2097-2103.

Johnsen, S.O., Jørgensen, K.B., Birkeland, S., Skipnes, D. e Skara, T. (2009). Effects of Phosphates and Salt in Ground Raw and Cooked Farmed Cod (*Gadus morhua*) Studied by the Water Holding Capacity (WHC), and Supported by ^{31}P -NMR Measurements. *Journal of Food Science*, 74(3): 211-220.

Kaufmann, A., Maden, K., Leisser, W., Matera, M. e Gude, T. (2005). Analysis of polyphosphates in fish and shrimps tissues by two different ion chromatography methods: Implications on false-negative and -positive findings. *Food Additives and Contaminants*, 22(11): p. 1073-1082.

Kent, M., MacKenzie, K., Berger, U-K., Knöchel, R. e Daschner, F. (2000). Determination of prior treatment of fish and fish products using microwave dielectric spectra. *European Food Research and Technology*, 210: p. 427-433.

Kim, J.-S., Schnee, R. e Park, J. W. (2009). Chemical and Functional Properties of Various Blends of Phosphates. *Journal of Food Quality*, 32(4): p. 504-521.

Krzynowek, J. e Panunzio, L.J. (1995). Practical application of thin-layer chromatography for detection of polyphosphates in seafood. *Journal of AOAC International*, 78(5): p. 1328-1332.

- Lampilla, L.E. (1993). Polyphosphates: Rationale for use and functionality in seafood and seafood products. Conference Proceedings from the Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas (August 29 - September 1, 1993, Williamsburg, Virginia, U.S.A.). p. 13-20.
- Lauritzsen, K., Akse, L., Johansen, A., Joensen, S., Sørensen, N. K., e Olsen, R. L. (2004). Physical and quality attributes of salted cod (*Gadus morhua* L.) as affected by the state of rigor and freezing prior to salting. Food Research International, 37(7): p. 677-688.
- Luccia, A. D., Alviti, G., Lamacchia, C., Faccia, M., Gambacorta, G., Liuzzi, V. e Musso, S. S. (2005). Effects of the hydration process on water-soluble proteins of preserved cod products. Food Chemistry, 93(3): p. 385-393.
- Martínez-Alvarez, O. e Gómez-Guillén, M. C. (2006). Effect of brine salting at different pH's on the functional properties of cod muscle proteins after subsequent dry salting. Food Chemistry, 94(1): p. 123-129.
- Ministério da Agricultura das Pescas e Florestas (2005). Decreto-Lei n.º 25/2005 de 28 de Janeiro. Diário da Republica - I Série A: p. 696-703.
- Ministério da Agricultura das Pescas e Florestas (2006). Decreto-Lei n.º 4/2006 de 3 de Janeiro. Diário da Republica - I Série A: p. 47-48.
- Ministério da Agricultura e do Mar da Republica Portuguesa e Ministério da Industria e Inovação da Republica da Islândia (2014). Memorando de Entendimento para cooperação na utilização de polifosfatos no bacalhau. Islândia.
- Ministério da Agricultura e do Mar da Republica Portuguesa e Ministério das Pescas e Assuntos costeiros do Reino da Noruega (2013). Memorando de Entendimento para cooperação na utilização de polifosfatos no bacalhau. Portugal.
- Ministério da Economia e do Emprego (2012). Decreto-Lei n.º 169/2012 de 1 de agosto. Diário da República, 1.ª série — N.º 148, p. 3969 – 4007.
- Nguyen, M. V., Arason, S., Thorkelsson, G., Gudmundsdottir, A., Thorarinsdottir, K. A. e Vu B. N. (2013). Effects of Added Phosphates on Lipid Stability During Salt Curing and Rehydration of Cod (*Gadus morhua*). J Am Oil Chem Soc., 90: p.317–326.
- Nguyen, M. V., Jonsson, J. O., Thorkelsson, G., Arason, S., Gudmundsdottir, A., e Thorarinsdottir, K. A. (2012). Quantitative and qualitative changes in added phosphates in cod (*Gadus morhua*) during salting, storage and rehydration. LWT - Food Science and Technology, 47(1): p. 126-132.

- Nordahl, C. (2013). Norge confirma ausência de aditivos. Disponível em: <http://www.mardanoruega.com/Articles/Portugal/Saiba-mais/Artigos/Norge-confirma-aus%C3%Aancia-de-aditivos>. Acesso em: 7/7/2015.
- Norge (2015). Exporter registry. Disponível em: [http://en.seafood.no/Trade-resources/Exporter-registry/\(market\)/52055/\(product\)/51506/](http://en.seafood.no/Trade-resources/Exporter-registry/(market)/52055/(product)/51506/). Acesso em: 14/07/2015.
- Nutrition Data. (2015a). Fish, cod, Atlantic, raw. Disponível em: <http://nutritiondata.self.com/facts/finfish-and-shellfish-products/4041/2#>. Acesso em: 12/10/2015.
- Nutrition Data. (2015b). Fish, cod, Pacific, raw. Disponível em: <http://nutritiondata.self.com/facts/finfish-and-shellfish-products/4045/2>. Acesso em: 12/10/2015.
- Oliveira, H. (2013). Studies on salt-curing and desalting processes of salted cod (*Gadus morhua*). Dissertação de Doutoramento em Ciências do Mar e do Ambiente, Universidade do Porto.
- Oliveira, H., Pedro, S., Nunes, M. L., Costa, R., & Vaz-Pires, P. (2012). Processing of salted cod (*Gadus spp.*): a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11: p. 546 - 564.
- PortugalFoods (2012). Fileira do Pescado: Indústrias do bacalhau. In: Portugal Excepcional Agro-Alimentar Internacional 2012-2017. p. 93-101.
- Ritz, E., Hahn, K., Ketteler, M., Kuhlmann, M. K. e Mann, J. (2012). Phosphate additives in food – a health risk. *Dtsch Arztebl Int*, 109(4): p. 49-55.
- Saint-Denis, T. e Goupy, J. (2004). Optimization of a nitrogen analyser based on the Dumas method. *Analytica Chimica Acta*, 515(1): p. 191-198.
- Schröder, U. (2010). Changes in phosphate and water content during processing of salted pacific cod (*Gadus macrocephalus*). *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 19: p. 16-25.
- Seafish (2012). Review of polyphosphates as additives and testing methods for them in scallops and prawns. Campden BRI Report: BC-REP-125846-01. Disponível em: http://www.seafish.org/media/Publications/SR654_final.pdf. Acesso em: 10/04/2015.
- SPER Chemical Corporation. (2014). Phosphates and Polyphosphates - Effective Corrosion Control and Sequestering Compounds for Potable and Irrigation Water Systems. Disponível em: <http://sperchemical.com/Polyphosphate/polyphosphate.html>. Acesso em: 06/05/2015.
- Tenhet, V., Finne, G., Nickelson, R. and Toloday, D. (1980). Determination of phosphorus in shrimp treated with sodium tripolyphosphate. *Proceedings of the 5th Annual Tropical and Subtropical*

- Fisheries Technological Conference of the Americas. (April 27-30, 1980, Charleston, South Carolina), p. 195-204.
- Thorarinsdottir, K. A., Arason, S., Bogason, S. G., e Kristbergsson, K. (2001). Effects of phosphate on yield, quality and water-holding capacity in the processing of salted cod (*Gadus morhua*). *Journal of Food Science*, 66: p. 821- 826.
- Thorarinsdottir, K. A., Arason, S., Geirsdottir, M., Bogason, S. G. e Kristbergsson, K. (2002). Changes in myofibrillar proteins during processing of salted cod (*Gadus morhua*) as determined by electrophoresis and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 77(3): p. 377-385.
- Thorarinsdottir, K. A., Arason, S., Thorkelsson, G., Sigurgisladottir, S. e Tornberg, E. (2010). The effects of presalting methods from injection to pickling, on the yields of heavily salted cod (*Gadus morhua*). *Journal of Food Science*, 75(8): p. 544-551.
- Thorarinsdottir, K. A., Gudmundsdottir, G., Arason, S., Thorkelsson, G., & Kristbergsson, K. (2004). Effects of added salt, phosphates, and proteins on the chemical and physicochemical characteristics of frozen cod (*Gadus morhua*) fillets. *Journal of Food Science*, 69(4): p. 144–152.
- Þórarinsdóttir, K., Bjørkevoll, I. e Arason, S. (2010a). Production of salted fish in the Nordic countries. Variation in quality and characteristics of the salted products. *NORA, Journal*, p. 510- 036.
- Þórarinsdóttir, K.A., Arason, S. e Þorkelsson, G. (2010b). The role and fate of added phosphates in salted cod products. *Icelandic Food and Biotech R&D, Report Summary*, Matís. July 2010. p. 1-28.
- Torry Research Station. (2001). Polyphosphates in fish processing. Disponível em: <http://www.fao.org/wairdocs/tan/x5909E/x5909e01.htm>. Acesso em: 12/03/2015.
- UE (2010). Regulamento (UE) n.º 257/2010 da Comissão de 25 de março de 2010 que estabelece um programa de reavaliação de aditivos alimentares aprovados em conformidade com o Regulamento (CE) n.º 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo aos aditivos alimentares. *Jornal Oficial da União Europeia*.
- UE (2011). Regulamento (UE) n.º 234/2011 da Comissão de 10 de março de 2011 que executa o Regulamento (CE) n.º 1331/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho que estabelece um procedimento de autorização comum aplicável a aditivos alimentares, enzimas alimentares e aromas alimentares. *Jornal Oficial da União Europeia*.
- UE (2012). Regulamento (UE) n.º 231/2012 da Comissão de 9 de março de 2012 que estabelece especificações para os aditivos alimentares enumerados nos anexos II e III do Regulamento

(CE) n.º 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho. Jornal Oficial da União Europeia.
Jornal Oficial da União Europeia.

UE (2013a). Regulamento (UE) n.º 1068/2013 da Comissão de 30 de outubro de 2013 que altera o anexo II do Regulamento (CE) n.º 1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho no que respeita à utilização de difosfatos (E 450), trifosfatos (E 451) e polifosfatos (E 452) no peixe de salga húmida. Jornal Oficial da União Europeia.

UE (2013b). Regulamento de Execução (UE) n.º 1001/2013 da Comissão de 4 de outubro de 2013 que altera o anexo I do Regulamento (CEE) n.º 2658/87 do Conselho relativo à nomenclatura pautal e estatística e à pauta aduaneira comum. Jornal Oficial da União Europeia.

UE (2014). Regulamento (UE) n.º 868/2014 da Comissão de 8 de agosto de 2014 que altera os anexos do Regulamento (CE) n.º 1059/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho relativo à instituição de uma Nomenclatura Comum das Unidades Territoriais Estatísticas (NUTS). Jornal Oficial da União Europeia.

Viegas, H. (2013). Caracterização de Lombos de Bacalhau Demolhado Ultracongelado Produzidos com Diferentes Tempos de Cura. Dissertação de Mestrado em Inovação e Qualidade na Produção Alimentar, Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Castelo Branco.

Zhong, Z. e Li, G. (2009). Determination of phosphate, pyrophosphate, metaphosphate and total phosphorus in seafoods by ion chromatography. *Se Pu*, 27(4): p.499-504.

ANEXO I – ENTRADAS DE BACALHAU

Tabela 8: Entradas de filetes de bacalhau, em toneladas, no período entre 2011 e 2014

País	2011	2012	2013	2014
China	7	-	2	2
Dinamarca	87	-	-	64
Espanha	193	-	98	37
Estados Unidos	12	-	-	-
Estónia	-	-	-	210
França	-	-	0	0
Países baixos	10	-	-	-
Reino Unido	181	-	-	-
Suécia	1 963	-	1 373	1 091
Total	2 451	-	1 473	1 405

Tabela 9: Entradas de bacalhau salgado verde, em toneladas, no período entre 2011 e 2014

Pais	2011	2012	2013	2014
Suécia	11409	8792	15380	13937
Países baixos	6746	7004	8531	6899
Alemanha	1676	2117	692	758
Dinamarca	1107	724	1212	1563
Reino Unido	561	592	783	815
Espanha	465	488	300	678
França	78	94	127	19
Outros UE	0	3	23	30
Estónia	0	0	23	0
Finlândia	0	0	0	6
Itália	0	3	0	0
Roménia	0	0	0	24
Islândia	1580	1042	1584	594
Noruega	36	261	104	529
Canadá	242	103	0	21
China	2636	2074	2943	2702
Estados Unidos	510	426	195	130
Rússia	582	978	627	81
San Pierre and Miquelon	207	94	23	0
Total	27836	24792	32525	28755

Tabela 10: Entradas de bacalhau seco, em toneladas, no período entre 2011 e 2014

País	2011	2012	2013	2014
Suécia	19100	21528	18712	19352
Espanha	1580	3533	2741	2803
Dinamarca	171	556	4525	1569
Alemanha	635	713	813	630
Países baixos	128	471	912	743
Outros UE	15	17	59	21
Andorra	2	0	0	0
Chipre	0	0	22	0
França	0	0	0	21
Irlanda	3	0	0	0
Itália	0	13	25	0
Polónia	0	0	1	0
Reino Unido	9	4	10	0
Noruega	23	0	361	857
Rússia	2238	3191	2016	1372
China	728	564	326	488
Outros Países Terceiros	0	5	21	0
Brasil	0	5	0	0
Estados Unidos	0	0	21	0
Total	24617	30578	30485	27836

ANEXO II - QUESTIONÁRIO SOBRE A UTILIZAÇÃO DE POLIFOSFATOS EM BACALHAU

DIREÇÃO GERAL DE ALIMENTAÇÃO E VETERINÁRIA

Direção de Serviços de Nutrição e Alimentação

Divisão de Alimentação Humana

Questionário sobre a utilização de polifosfatos em bacalhau

O Regulamento (EU) nº1068/2013 da Comissão de 30 de outubro de 2013 que altera o anexo II do Regulamento (CE) nº1333/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho vem autorizar a utilização de difosfatos (E450), trifosfatos (E451) e polifosfatos (E452) no peixe de salga húmida. No seu seguimento foram assinados memorandos de entendimento com os principais países fornecedores de bacalhau.

Com o objetivo de monitorizar o cumprimento dos requisitos legais e do acordado em Memorando, vimos por este meio pedir a vossa colaboração pelo se solicita a respostas às seguintes questões:

1. Qual o tipo de autocontrolo utilizado para monitorizar a ausência de polifosfatos no bacalhau?
2. Através do autocontrolo analítico já verificaram a existência de polifosfatos em bacalhau?
3. Têm indícios da presença destes aditivos (por exemplo pela observação de um tempo de secagem mais longo)?
4. Os documentos comerciais que acompanham o bacalhau importado têm indicações da não utilização de polifosfatos, de acordo com estabelecido nos memorandos entre Portugal e Noruega e Islândia?
5. No caso de deteção da adição de polifosfatos no bacalhau estes encontram-se dentro dos teores máximos permitidos no Regulamento acima mencionado?

Lisboa, 20 abril 2015

ANEXO III – CARATERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Tabela 11: Caracterização das amostras analisadas

Código da Amostra	Estado físico	Espécie	Zona de captura	Ingredientes	País exportador	Dimensão do lote (kg)
C1	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	Bacalhau e sal	Islândia	800
C2	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	Bacalhau e sal	Islândia	
C3	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	Bacalhau e sal	Noruega	1 795
C4	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	Bacalhau e sal	Noruega	
C5	Salgado Seco	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	Bacalhau e sal	Islândia	18 850
C6	Salgado Seco	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	Bacalhau e sal	Islândia	
C7	Congelado fresco	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	100% Bacalhau	China	17 000
C8	Congelado fresco	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	100% Bacalhau	China	
C9	Salgado Seco	<i>G. morhua</i>	Mar da Noruega	Bacalhau e sal	Noruega	23 100
C10	Salgado Seco	<i>G. morhua</i>	Mar da Noruega	Bacalhau e sal	Noruega	
C11	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Islândia	Bacalhau e sal	Islândia	21 960
C12	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Islândia	Bacalhau e sal	Islândia	
C13	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Islândia	Bacalhau e sal	Islândia	22 500
C14	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Islândia	Bacalhau e sal	Islândia	
C15	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Islândia	Bacalhau e sal	Islândia	22 000
C16	Salgado Semi-Seco	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	Bacalhau e sal	Islândia	20 000
C17	Salgado Verde	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste	Bacalhau e sal	Inglaterra	18 000
C18	Salgado seco	<i>G. macrocephalus</i>	Pacífico Nordeste	Bacalhau e sal	U.S.A Alasca	40 000
C19	Salgado seco	<i>T. Chalcogramma</i>	Pacífico Nordeste	Paloco selvagem e sal	U.S.A Alasca	40 000
C23	Salgado seco	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste FAO 27	Bacalhau e sal	Islândia	20 000
C20	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste FAO 27	Bacalhau e sal	Noruega	21 000
C21	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	Atlântico Nordeste FAO 27	Bacalhau e sal	Noruega	20 000
C22	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	Islândia	Bacalhau e sal	Islândia	22 000
C24	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	n.d.	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.
C25	Demolhado ultracongelado	<i>G. morhua</i>	n.d.	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.

Código da Amostra	Estado físico	Espécie	Zona de captura	Ingredientes	Pais exportador	Dimensão do lote (kg)
C26	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.
C27	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	
C28	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.
C29	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	
C30	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.
C31	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	
C32	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.
C33	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	
C34	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.
C35	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	
C36	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.
C37	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	
C38	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	n.d.
C39	Salgado verde	<i>G. morhua</i>	FAO 27 Atlântico NE	Bacalhau e sal	n.d.	

n.d. – dado não disponível

ANEXO IV - ANÁLISE DE CLUSTER

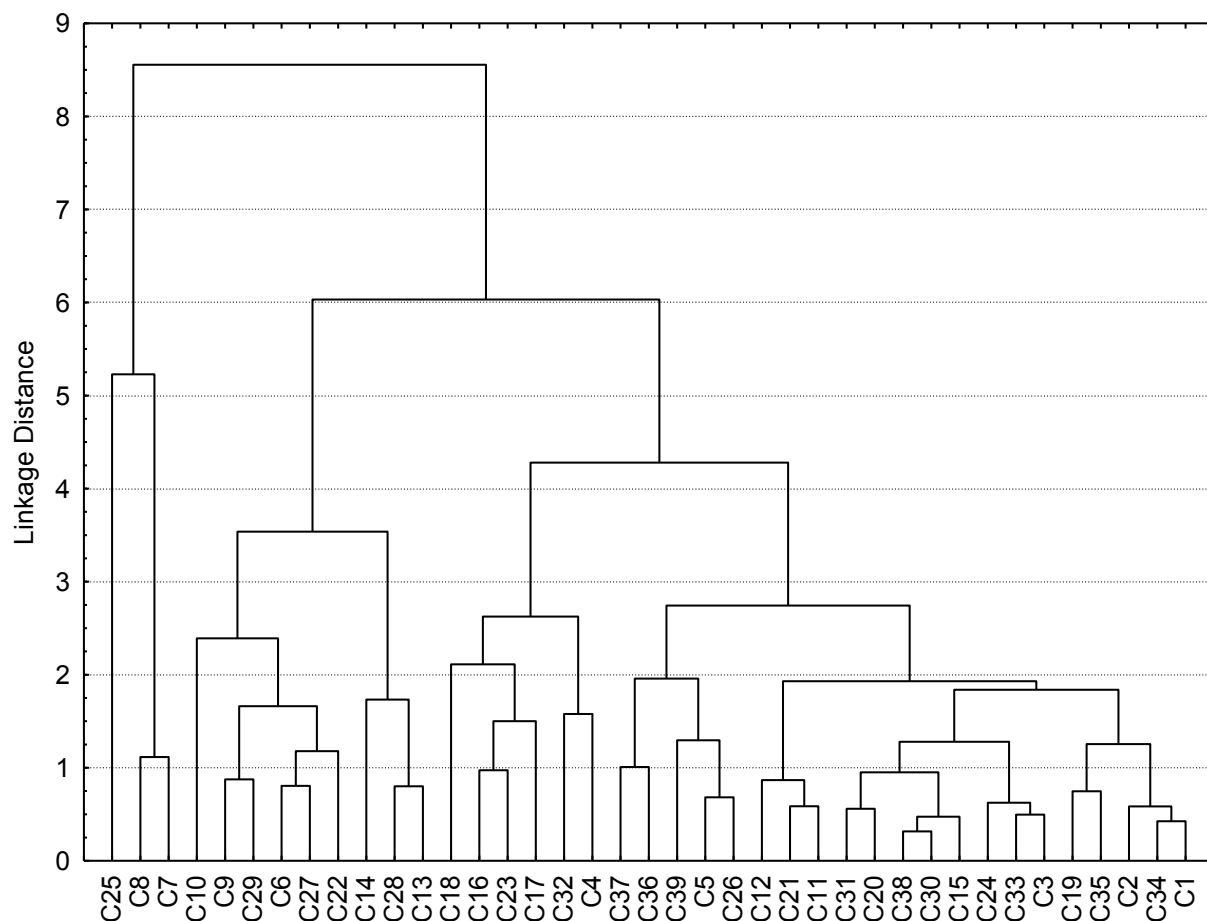


Figura 24: Análise de cluster: separação dos indivíduos em grupos homogêneos.

Legenda: C1; C2; C3; C4; C11; C12; C13; C14; C15; C17; C20; C21; C22; C24; C26; C27; C28; C29; C30; C31; C32; C33; C34; C35; C36; C37; C38 e C39 representam as amostras de bacalhau salgado verde da espécie *G. morhua*; C5; C6; C9; C10 e C23 representam as amostras de bacalhau salgado seco da espécie *G. morhua*; C18 representa a amostra de bacalhau salgado seco da espécie *G. macrocephalus*; C19 representa a amostra da espécie afim de bacalhau salgado seco da espécie *T. Chalcogramma*; C7 e C8 representam as amostras de bacalhau congelado da espécie *G. morhua*; C25 representa a amostra de bacalhau demolido ultracongelado da espécie *G. morhua* e C16 representa a amostra de bacalhau salgado semi-seco da espécie *G. morhua*.